

ÜBER VALENZISOMERE (CH)₁₀ - SYSTEME

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von
Wolfram Mayer
aus Mannheim

Marburg/Lahn 1974

ÜBER VALENZISOMERE (CH)₁₀ - SYSTEME

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von
Wolfram Mayer
aus Mannheim
Marburg/Lahn 1974



Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 6. 12. 1974
Tag der mündlichen Prüfung am 18. 12. 1974
Berichterstatter: Prof. Dr. G. MAIER
Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. PERST

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1972 bis
Oktober 1974 im Fachbereich Chemie der Philipps-
Universität Marburg angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. MAIER, danke
ich sehr herzlich für die Stellung des Themas und die
Unterstützung durch zahlreiche Hinweise und Anregungen.

Frau G. KNECHT bin ich für ihre zeitweise Unterstützung
bei den präparativen Arbeiten herzlich verbunden.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A) Einleitung und Problemstellung	1
B) Allgemeiner Teil	7
1 Versuche zur Darstellung eines Diaza-bicyclo[4.4.0]- decatetraens-(2.4.7.9)	7
1.1 Vorbemerkung	7
1.2 Versuche zur Darstellung von Hexamethyl-2.5-di- phenyl-3.4-diaza-bicyclo[4.4.0]decatetraen-(2.4.7.9) ..	7
1.3 Photochemisches Verhalten von Octamethyl-3.4-diaza- anti-tricyclo[4.4.0.0 ^{7.10}]decatrien-(2.4.8) (<u>33</u>) ..	9
1.4 Diskussion der Ergebnisse	12
2 Versuche zur Darstellung von rein carbocyclischen Bicyclo[4.4.0]decatetraenen	13
2.1 Vorbemerkung	13
2.2 Versuche zur Darstellung von Decamethyl-bicyclo- [4.4.0]decatetraen-(2.4.7.9) (<u>44</u>)	15
2.3 Versuche zur Darstellung von Octamethylcyclohexa- dien-(1.3) (<u>46</u>)	16
2.4 Versuche zur Darstellung von 1.3.4.6.8.9-Hexamethyl- bicyclo[4.4.0]decatetraen-(2.4.7.9) (<u>45</u>)	19
2.5 Thermolyse des bicyclischen Diesters <u>73</u>	24
2.6 Diskussion der Ergebnisse	26
3 Untersuchungen an Verbindungen mit dem Tricyclo- [4.4.0.0 ^{2.5}]decatrien-(3.7.9)-Ringgerüst (<u>3</u>)	27
3.1 Vorbemerkung	27
3.2 Darstellung der Ausgangsprodukte	30
3.3 Thermolysen	33
3.3.1 Thermolyse des tricyclischen Anhydrids <u>23</u>	33
3.3.2 Thermolyse des tricyclischen Diesters <u>112</u>	36
3.3.3 Thermolyse des tricyclischen Diols <u>113</u>	40
3.3.4 Thermolyse des tetracyclischen Äthers <u>114</u>	41

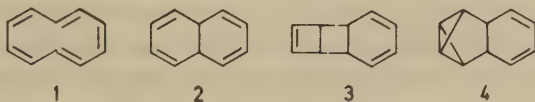
3.4 Thermolyse der Dihydroanhydride <u>107</u> und <u>111</u>	41
3.5 Diskussion der Ergebnisse	42
3.6 Photospaltungen	43
3.6.1 Vorbemerkung	43
3.6.2 Raumtemperatur-Belichtungen	43
3.6.2.1 Photochemische Spaltung des tricyclischen Anhydrids <u>23</u>	43
3.6.2.2 Photochemische Spaltung des tricyclischen Diesters <u>112</u>	45
3.6.2.3 Photochemische Spaltung des tricyclischen Diols <u>113</u>	46
3.6.2.4 Photochemische Spaltung des tetracyclischen Äthers <u>114</u>	46
3.6.3 Tieftemperatur-Belichtungen	47
3.6.4 UV-spektroskopische Messungen	48
3.6.5 Diskussion der Ergebnisse	51
C) Zusammenfassung	52
D) Experimenteller Teil	55
E) Literaturverzeichnis	81
F) Spektren	85

A) Einleitung und Problemstellung

Seit der Synthese des ersten $(\text{CH})_{10}$ -Kohlenwasserstoffes durch C. D. NENITZESCU¹⁾ sind bisher 23 Vertreter der 91 möglichen²⁾ $(\text{CH})_{10}$ -Isomeren dargestellt worden³⁾. Diese Bemühungen sind allein schon beredter Ausdruck dafür, daß dieser Substanzklasse großes theoretisches Interesse beizumessen ist. Hinzu kommt, daß die Synthese der zum Teil sehr exotischen Moleküle von dem präparativ arbeitenden Organiker als Herausforderung empfunden wird.

Bereits W. REPPE⁴⁾ berichtete, daß als Nebenprodukt der Cyclooctatetraen-Darstellung ein Kohlenwasserstoff mit der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ entstünde, dem er die Struktur des Cyclodecapentaens gab. Spätere Arbeiten⁵⁾ zeigten jedoch, daß die beschriebene Verbindung zwar die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ besitzt, jedoch ein Gemisch aus Vinyl-cyclooctatetraen und cis-1-Phenylbutadien darstellt.

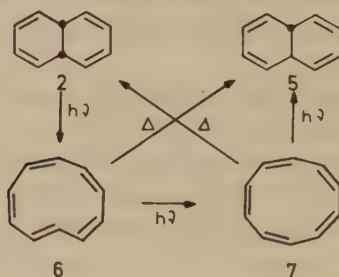
Besondere Aufmerksamkeit verdienen die valenzisomeren $(\text{CH})_{10}$ -Systeme 1, 2, 3 und 4, zum einen, weil die Beziehungen zwischen diesen Verbindungen eventuell neue Erkenntnisse über den Ablauf von Valenzisomerisierungen versprechen, zum anderen, weil die Substanzen von Strukturtyp 3 und 4 ideale Ausgangsprodukte zur Synthese von Cyclobutadien und Tetrahedran sein könnten.



Das gewünschte Cyclodecapentaen 1 kann als Produkt der thermischen Ringöffnung von 9.10-Dihydronaphthalin 2 erwartet werden. In Wirklichkeit werden [10]Annulene nicht bei der

thermisch, dafür aber bei der photochemisch ausgelösten Valenzisomerisierung von dem erstmals von E. E. VAN TAMELEN⁶⁾ hergestellten cis-9.10-Dihydronaphthalin 2 bzw. von trans-9.10-Dihydronaphthalin 5 gefunden. Die von S. MASAMUNE⁷⁾ bei der Photoanregung von 2 erhaltenen Ergebnisse sind in Schema 1 wiedergegeben.

Schema 1



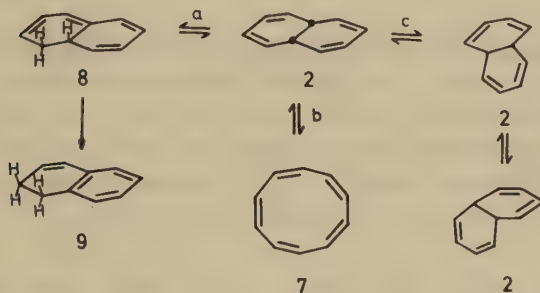
Belichtung von 2 führt durch conrotatorische Ringöffnung über 6 zum all-cis-Cyclodecapentaen 7, das bei -10°C wieder zu 2 isomerisiert. Führt man die Photolyse bei -60°C aus, so kann man ausgehend von 2 die beiden Produkte 6 und 7 in kristallinem Zustand fassen⁷⁾.

Das [10]Annulen 1 mit zwei trans-Doppelbindungen wird von E. E. VAN TAMELEN⁸⁾ als Zwischenprodukt bei der photochemischen Ringöffnung von trans-9.10-Dihydronaphthalin 5 diskutiert. Die Instabilität des [10]Annulens wird dadurch begründet, daß dieses Molekül nicht eben gebaut sein kann. Im Falle der all-cis-Verbindung kommt bei völliger Einebnung eine Winkelaufweitung von 120° auf 144° zustande, was die Ringspannung stark erhöhen muß. Im Falle der trans-Anordnung kann sich das Molekül wegen der beiden nach innen stehenden Wasserstoffatome nicht einebnen. Dadurch wird eine aus-

reichende Überlappung der p-Orbitale zu einem delokalisierten "aromatischen" System verhindert.

Über das Verhalten von 9.10-Dihydronaphthalin bei thermischer Induktion ist bislang wenig bekannt. Für den Fall des cis-Isomeren erscheinen die drei folgenden Reaktionswege am wahrscheinlichsten (Schema 2):

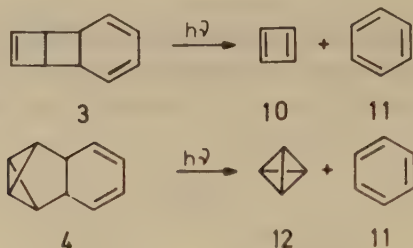
Schema 2



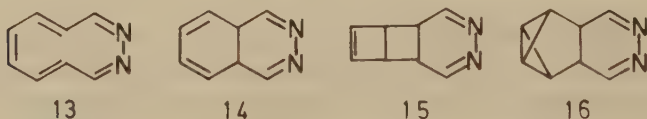
- 1.) Eine suprafaciale [1.5]-Wasserstoffverschiebung, die über die Zwischenstufe 8 und einer nachfolgenden irreversiblen Stufe zum isomeren Dihydronaphthalin⁹⁾ 2 führen sollte; Weg a.
- 2.) Die disrotatorische Ringöffnung zum all-cis[10]Annulen 7; Weg b.
- 3.) Die suprafaciale entartete [1.5]-Verschiebung des einen Ringes um den anderen als Folge der Wanderung eines sp^2 -hybridisierten C-Atomes, die sich durch ein temperaturabhängiges NMR-Spektrum beobachten lassen sollte; Weg c.

Die vom 9.10-Dihydronaphthalin formal durch "normale" oder "gekreuzte" Cycloaddition abzuleitenden $(CH)_{10}$ -Verbindungen 3 und 4 sind von besonderer Bedeutung, da sie durch photochemische Abspaltung von Benzol 11 einen Zugang zu Cyclo-

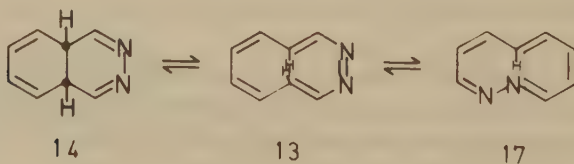
butadien 10 und Tetrahedran 12 eröffnen könnten.



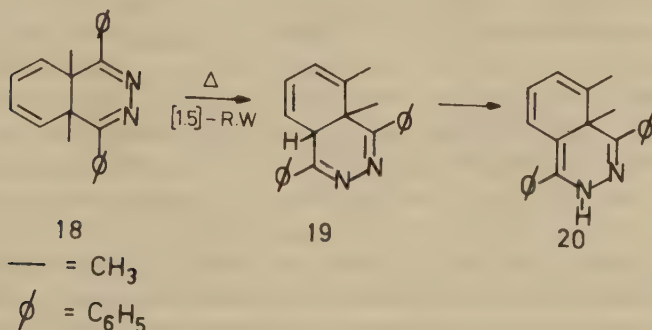
In Fortsetzung früherer Befunde in unserem Arbeitskreis erschien es sinnvoll, auch stickstoffhaltige Systeme in die Betrachtung miteinzubeziehen, da sich durch den Einbau von Stickstoffatomen die Stabilitäten in valenzisomeren Systemen gezielt verändern lassen¹⁰⁾. Als geeignete Modelle bieten sich die Diaza-Derivate 13, 14, 15 und 16 an.



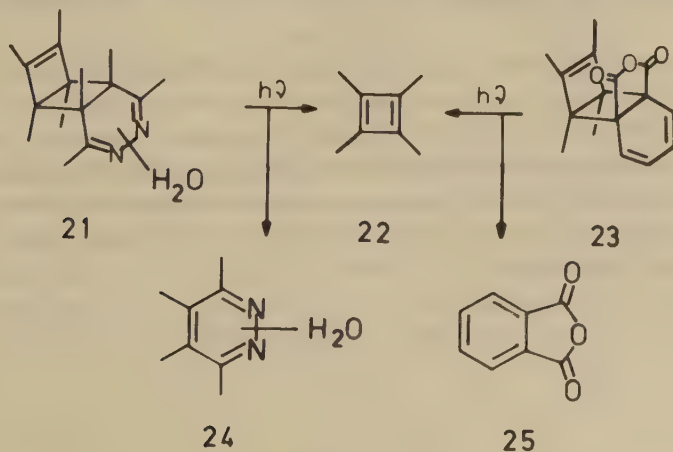
Das Diaza[10]annulen 13 sollte gegenüber dem rein carbocyclischen Analogon 1 den Vorteil mit sich bringen, daß - sofern die Ringform 17 eingenommen wird - wegen des Fehlens eines der beiden nach innen stehenden Wasserstoffatome das Molekül sich relativ leicht einebnen und daher "aromatischen" Charakter ausbilden kann.



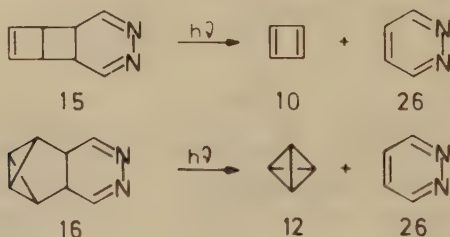
Für eine mögliche [1.5]-Verschiebung des heterocyclischen Ringes gibt es bereits Hinweise¹¹⁾. M. SCHNEIDER¹¹⁾ erhielt bei der Thermolyse der Verbindung 18 nicht das gewünschte Diaza[10]annulen, sondern ein isomeres Produkt 20, das als Produkt einer [1.5]-Wanderung des stickstoffhaltigen Ringes unter Ausbildung von 19 und einer anschließenden Wasserstoffverschiebung aufgefaßt werden kann.



In der gleichen Arbeit wird über die Photolyse des Tricyclus 21 zu Tetramethyl-cyclobutadien 22 und Tetramethylpyridazin 24 berichtet. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, daß das Anhydrid¹²⁾ 23 auf die gleiche Art ebenfalls in Tetramethylcyclobutadien 22 und Phthalsäureanhydrid 25 gespalten wird.



Damit ist bereits angedeutet, daß auch heterocyclische Ring-systeme vom Typ 15 und 16 als Photovorstufen für die Darstellung von Cyclobutadien 10 und eventuell auch von Tetrahedran 12 eingesetzt werden können, wobei die Frage zu klären ist, ob sich Pyridazin 26 ähnlich leicht wie Benzol photochemisch eliminieren läßt.



Die unsubstituierten Grundkörper sollten wegen der zu erwartenden Dehydrierung zu den entsprechenden Aromaten nur sehr schwer zu handhaben sein. Diese Ausweichreaktion muß durch Substituenten verhindert werden.

Aufgabe dieser Arbeit war es deshalb, per- oder zumindest an den Brückenköpfen substituierte Verbindungen mit den Grundstrukturen 1 - 4 und 13 - 16 darzustellen und deren Eigenschaften zu untersuchen.

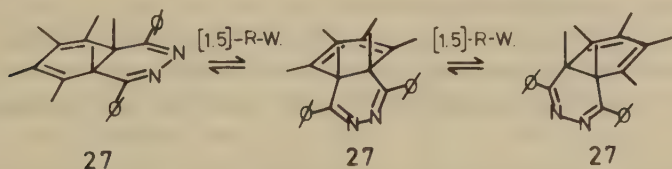
Besondere Beachtung sollte dabei den valenzisomeren Beziehungen zwischen den verschiedenen Ringsystemen geschenkt werden. Parallel dazu sollte geprüft werden, inwieweit sich die Cyclobuten- bzw. Bicyclobutan-Derivate photochemisch oder thermisch in Cyclobutadiene oder Tetrahedrane unter gleichzeitiger Bildung von aromatischen Partnermolekülen spalten lassen.

B) Allgemeiner Teil

1 Versuche zur Darstellung eines Diaza-bicyclo[4.4.0]deca- tetraens-(2.4.7.9)

1.1 Vorbemerkung

Die von M. SCHNEIDER¹¹⁾ aufgeführten Ergebnisse der Thermo-lyse der Verbindung 18 schließen eine [1.5]-Methylgruppen-verschiebung nicht aus. Um einwandfrei feststellen zu können, daß tatsächlich eine Ringwanderung des stickstoffhaltigen Ringes um den carbocyclischen Ring stattfindet, müßte das persubstituierte Derivat 27 zur Verfügung stehen, bei dem eine anschließende Tautomerisierung vom Typ 19 $\Rightarrow$ 20 nicht möglich ist. Die [1.5]-Wanderung des stickstoffhaltigen Ringes sollte sich im NMR-Spektrum durch ein Koaleszenz-phänomen zu erkennen geben, wenn ab einer gewissen Tempera-tur die [1.5]-Verschiebungen so rasch ablaufen, daß das Gerät nicht mehr in der Lage ist, die Methylgruppen noch getrennt zu registrieren. Es dürfte nur noch ein Signal für alle Methylgruppen erscheinen.

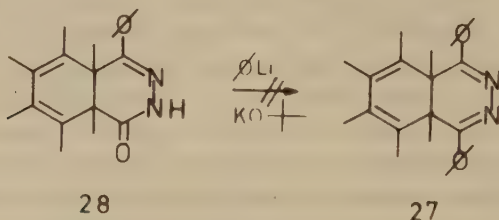


1.2 Versuche zur Darstellung von Hexamethyl-2.5-diphenyl- 3.4-diaza-bicyclo[4.4.0]decatetraen-(2.4.7.9) (27)

M. SCHNEIDER zeigte in seiner Arbeit eine große Anzahl von Versuchen auf, die Verbindung 27 zu synthetisieren, die je-doch alle nicht zum Ziel führten. Er begründete dies mit

der leichten Bildung des Carbanions und mit der sterischen Hinderung durch eine Methylgruppe am Cyclohexadienring im Pyridazinon 28. Die Frage war, ob sich durch eine Aktivierung der Reaktionspartner doch noch eine Kondensation bewirken ließe.

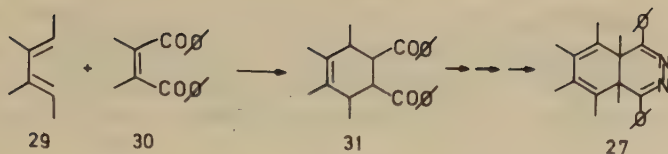
Nach M. SCHLOSSER¹³⁾ besitzt mit Kalium-tertiär-butylat versetztes Phenyllithium eine stark erhöhte Reaktivität. Bei der Behandlung des Pyridazinons 28 mit Phenyllithium und Kalium-tertiär-butylat wurde jedoch nach der Aufarbeitung nur Ausgangsprodukt zurückgewonnen.



Die Umsetzung des Pyridazinons 28 mit Trichloromethylisocyanid-dichlorid (TMI)¹⁴⁾ zur Überführung in das Chlorid war ebenfalls nicht erfolgreich.

Versuche zur Umwandlung des permethylierten Dihydrophthal-säureanhydrids 50 - Ausgangsprodukt für das Pyridazinon 28 - in das zweifache Säurechlorid mit TMI lieferte nur Hexamethylbenzol.

Um die sterische Hinderung von vornherein zu umgehen, wurde deshalb ein prinzipiell anderer Syntheseweg konzipiert. Ausgehend von Tetramethylbutadien¹⁵⁾ 29 und cis-Dibenzoylbuten-(2)¹⁶⁾ 30 sollte durch DIELS-ALDER-Addition ein Cyclohexenring erzeugt werden, der die beiden Benzoylgruppen schon enthält. Anschließende Einführung der zweiten Doppelbindung und Kondensation mit Hydrazin müßte das gewünschte Produkt 27 ergeben.

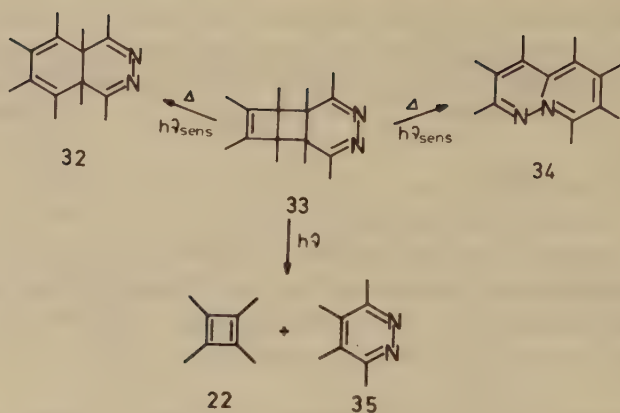


Leider lief unter den für die DIELS-ALDER-Addition notwendigen Bedingungen die Umwandlung des *cis*-Dibenzoylbutens in das *trans*-Isomere, das als einziges Produkt isoliert wurde, schneller ab als die DIELS-ALDER-Reaktion zu 31.

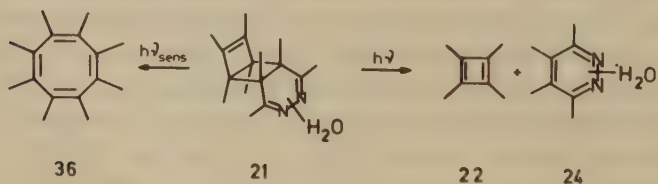
In Anbetracht dieser entmutigenden Ergebnisse erschien es sinnvoll, das Interesse mehr auf die permethylierte Verbindung 33 zu konzentrieren, da diese leichter zugänglich war.

1.3 Photochemisches Verhalten von Octamethyl-3.4-diaza-antitricyclo[4.4.0.0^{7.10}]decatrien-(2.4.8) (33)

Der Verbindung 33 stehen verschiedene photochemische Reaktionswege offen. Zum ersten könnte eine disrotatorische Spaltung des Cyclobutenringes ein stickstoffhaltiges Derivat 32 des 9.10-Dihydronaphthalins ergeben, bei dem sich vielleicht dann die schon erwähnte [1.5]-Ringwanderung des stickstoffhaltigen Ringes um den Carbocyclus durch ein Koaleszenzphänomen erkennen ließe. Zum zweiten wäre bei der Photoanregung auch eine direkte Bildung eines [10]Annulens 34 möglich. Zum dritten könnte eine Cycloreversion zu Tetramethyl-cyclobutadien 22 und Tetramethylpyridazin 35 eintreten.



Die unsensibilisierte Belichtung des Monohydrates 21 lieferte bei der Raumtemperatur-Belichtung das Dimere des Tetramethylcyclobutadiens 22 und Tetramethylpyridazin 24. Die Tieftemperatur-Belichtung bei 77 K in einer organischen Glasmatrix ergab als Spaltprodukte monomeres Tetramethylcyclobutadien¹⁷⁾ 22 und Tetramethylpyridazin 24.



Die Benzophenon-sensibilisierte Belichtung der Verbindung 21 als Suspension in Methylenchlorid führte dagegen ausschließlich zu Octamethylcyclooctatetraen 36¹¹⁾. Es ist naheliegend anzunehmen, daß bei dieser Reaktion Triplett-Zustände eine Rolle spielen und eventuell Aza-Analoga des 9.10-Dihydronaphthalins und [10]Annulens intermediär ausgebildet werden.

Aus diesem Grunde wurde die sensibilisierte Bestrahlung bei tiefen Temperaturen in Angriff genommen. Das Monohydrat 21 hat den Nachteil, in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich zu sein. Deshalb sind die folgenden Reaktionen zum Teil mit der nach einer Vorschrift von G. KREILING¹⁸⁾ hergestellten wasserfreien Verbindung 33 durchgeführt worden.

Sowohl der wasserfreie wie auch der wasserhaltige Heterocyclus zersetzen sich beim Stehenlassen in Lösung bei Raumtemperatur und ergeben das Heptamethyl-aza-cyclooctatetraen 38 und Acetonitril. Unter Säurekatalyse läuft diese Umwandlung des wasserhaltigen Heterocyclus in das Aza-Cyclooctatetraen sehr schnell ab.

Sensibilisierte Belichtung der beiden Heterocyclen bei Raumtemperatur erzwingt eine Spaltung in Octamethylcyclooctatetraen 36, Octamethyl-syn-tricyclo[4.2.0.0^{2.5}]octadien-(2.6) (LOUISscher Kohlenwasserstoff) 37 und Tetramethylpyridazin. Das gleiche Ergebnis wurde bei der Tieftemperatur-Belichtung (-78°C) des wasserhaltigen Heterocyclus gefunden, wohingegen der wasserfreie Heterocyclus bei -78°C und Aceton als Sensibilisator unverändert blieb. Tabelle 1 faßt die durchgeführten Versuche zusammen:

Tabelle 1

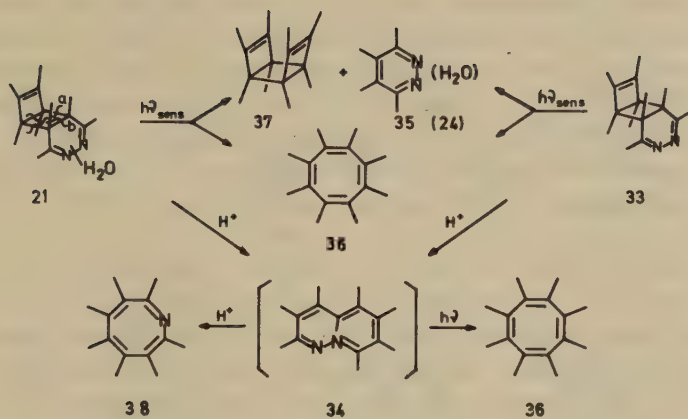
Reaktion/Lösungsmittel	Verbindung	Produkte
Stehenlassen bei Raumtemp. in CD ₃ OD	<u>21</u> <u>33</u>	<u>38</u> + CH ₃ CN
+ CCl ₃ COOH bei Raumtemp. in CD ₃ OD	<u>21</u>	<u>38</u> + CH ₃ CN

Fortsetzung Tabelle 1

Reaktion/Lösungsmittel	Verbindung	Produkte
$h\nu_{\text{sens}}$ bei Raumtemp. in Aceton	<u>21</u> <u>33</u>	<u>36</u> , <u>37</u> + <u>24</u> bzw <u>35</u>
$h\nu_{\text{sens}}$ bei -78°C in $\text{CD}_3\text{OD} + \text{CDCl}_3$	<u>21</u>	<u>36</u> , <u>37</u> + <u>24</u>
$h\nu_{\text{sens}}$ bei -78°C in Aceton	<u>33</u>	-----

1.4 Diskussion der Ergebnisse

Während die direkte Belichtung von Heterocyclus 21 in einer glatten Spaltung zu Tetramethyl-cyclobutadien 22 und Tetramethylpyridazin 24 führt, verläuft die sensibilisierte Belichtung sehr viel uneinheitlicher. Es tritt nur zum Teil Spaltung nach dem vertikalen Weg a zum LOUISschen Kohlenwasserstoff 37 und Pyridazin 24 ein. Daneben müssen katalytische und andere photochemische Reaktionen ablaufen, die zum Octamethylcyclooctatetraen 36 führen. Wir nehmen an, daß der Heterocyclus sich unter Säurekatalyse zum Diaza[10]annulen 34 öffnet (horizontaler Weg b). Diese kann dann in einer photochemischen Reaktion unter Stickstoffeliminierung Octamethylcyclooctatetraen 36 geben oder in einer zweiten säurekatalysierten Stufe, wenn nicht unter Belichtungsbedingungen gearbeitet wird, das Heptamethyl-aza-cyclooctatetraen 38 bilden.

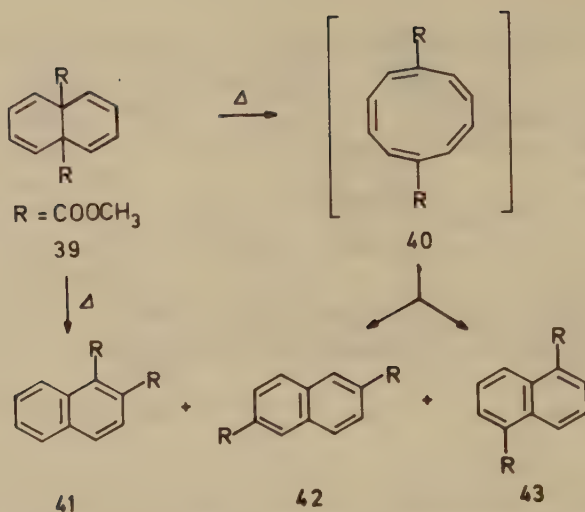


2 Versuche zur Darstellung von rein carbocyclischen Bicyclo-[4.4.0]decatetraenen

2.1 Vorbemerkung

Wie oben ausgeführt scheint der Nachweis einer [1.5]-Karusell-Wanderung des stickstoffhaltigen Ringes um den carbocyclischen Ring nicht ohne weiteres durchführbar zu sein. Das gleiche Phänomen einer Ringwanderung sollte aber auch bei reinen Carbocyclen zu beobachten sein.

Im Zusammenhang mit den Versuchen zur Synthese eines Cyclo-decapentaens untersuchte E. VOGEL¹⁹⁾ das thermische Verhalten des 9.10-Dihydronaphthalins 39, das weder eine [1.5]-Wasserstoffverschiebung noch eine Dehydrierung zum Naphthalin eingehen kann. Die Thermolyse der Verbindung 39 ergab ein Isomerengemisch, welches nach der Behandlung mit Palladium die Naphthalin-Derivate 41, 42 und 43 lieferte.

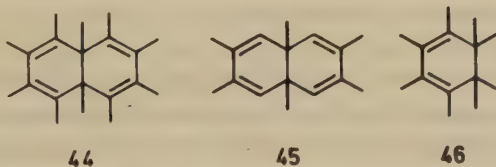


Die Produkte 42 und 43 werden sehr wahrscheinlich über das Cyclodecapentaen 40 als Zwischenstufe gebildet. Dagegen muß Verbindung 41 auf anderem Wege entstanden sein. Ein möglicher Weg wäre eine zweimalige [1.5]-Ringwanderung mit anschließender Dehydrierung.

Um eine Dehydrierung ausschließen zu können, bietet sich wie im Falle des Heterocyclus 33 die permethylierte Verbindung 44 an. Hinzu kommt, daß im Falle einer sehr schnellen [1.5]-Ringwanderung im NMR-Spektrum nur noch ein Signal für alle Methylgruppen erscheinen sollte. Ähnliche Argumente gelten auch für die Hexamethylverbindung 45, von der zudem erwartet werden kann, daß sie leichter zugänglich sein wird als das permethylierte Derivat.

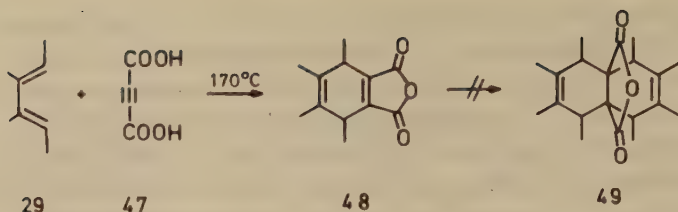
Außer einer Ringverschiebung besteht noch die Möglichkeit einer intramolekularen [1.5]-Methylgruppenverschiebung. Während [1.5]-Wasserstoffverschiebungen ausreichend dokumentiert sind²⁰⁾ und die Intramolekularität dieser Verschiebungen als gesichert²¹⁾ gelten kann, können sich bei [1.5]-Methylgruppenverschiebungen, die meist erst über 200°C stattfinden²²⁾, je nach Art der Verbindung radikalische und synchrone Reaktionsweisen überlagern²³⁾.

Um einen Vergleich zur Hand zu haben, welche Sorte von Kohlenstoffatomen - das sp^3 -hybridisierte C-Atom einer Methylgruppe oder das sp^2 -hybridisierte einer Vinylgruppe - leichter wandert, sollte auch noch das Octamethylcyclohexadien 46 synthetisiert und dessen thermisches Verhalten studiert werden. Auch bei dieser Verbindung sollte, sofern die [1.5]-Methylgruppenverschiebung schnell genug abläuft, ein Koaleszenzphänomen beobachtbar sein.



2.2 Versuche zur Darstellung von Decamethyl-bicyclo[4.4.0]-decatetraen-(2.4.7.9) (44)

Ausgehend von Tetramethylbutadien 29 und Acetylendicarbonsäure 47 sollte durch eine doppelte DIELS-ALDER-Reaktion²⁴⁾ das bicyclische Dien 49 zugänglich sein. Wie erwartet bildet sich im ersten Schritt das 1.4-Dihydrophthalsäureanhydrid 48 aus, das dann aber keine weitere DIELS-ALDER-Addition mehr eingeht, sondern bei Temperaturen über 220°C zum Tetramethylphthalsäureanhydrid 146 aromatisiert.



Ein weiterer möglicher Syntheseweg, der aber auch nicht zu dem gewünschten Produkt führt, wird in Abschnitt 3. 4 beschrieben.

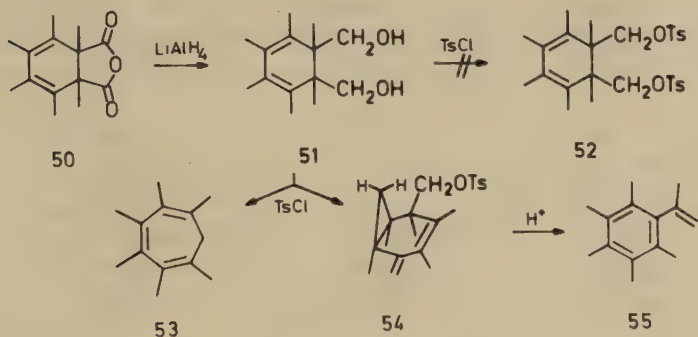
2.3 Versuche zur Darstellung von Octamethylcyclohexadien-(1.3) (46)

Die Darstellung dieser Verbindung ist zwar schon beschrieben¹⁵⁾, der eingeschlagene Weg ließ es jedoch nicht zu, die gewünschte Substanz rein zu isolieren. Wir haben deshalb nach einer besseren Synthese gesucht.

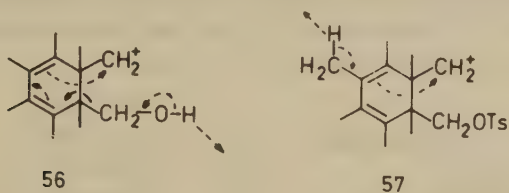
Ausgehend von dem Anhydrid 50²⁵⁾ sollte durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) das Diol 51 hergestellt werden können. Anschließend Umsetzung mit p-Toluolsulfonsäurechlorid (Tosylchlorid = TsCl) und erneute Reduktion mit LiAlH_4 müßte das Octamethylcyclohexadien 46 ergeben.

In Wirklichkeit lieferte die Umsetzung des Diols 51 mit Tosylchlorid in Pyridin jedoch nicht das gewünschte Ditosylat 52, sondern zwei neue Produkte. Der einen Verbindung ist auf Grund des NMR- und UV-Spektrums, letzteres entspricht dem des Heptamethylcycloheptatriens²⁶⁾, Struktur 53 zuzuordnen. Diese Substanz ist bislang nur im Gemisch mit isomeren [1.5]-Wasserstoffverschiebungsprodukten erhalten worden²⁷⁾. Es ist deshalb bemerkenswert, daß die von uns isolierte Substanz bei Raumtemperatur noch keine [1.5]-Wasserstoffverschiebung eingeht.

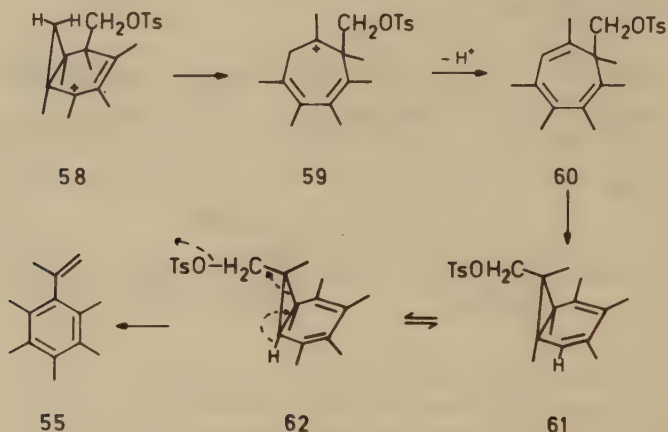
Die zweite Verbindung wird anhand der spektralen Daten (siehe experimenteller Teil) als das Monotosylat 54 ausgewiesen. Bei der Behandlung mit Spuren von Säure - in basischem Medium ist 54 stabil - geht das Monotosylat in das Styrol 55 über.



Die Bildung des Hexamethylcycloheptatriens 53 erfolgt vermutlich aus dem Monotosylat des Diols 51. Abspaltung des Tosylrestes zu 56, Eliminierung von Formaldehyd analog einer CRAM-Spaltung²⁸⁾ und Ringöffnung des intermediär entstehenden Norcaradiens ergibt das Endprodukt 53. Verbindung 54 kann auf ähnlichem Wege aus dem Ditosylat über das Kation 57 durch Abspaltung von p-Toluolsulfonsäure entstehen.

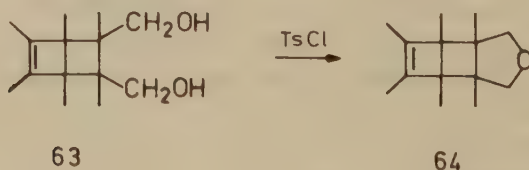


Die Bildung des Styrols 55 ist von komplexerer Natur. Sie läuft möglicherweise nach folgendem Mechanismus 58 $\Rightarrow$ 62, der eine BERSON-WILCOTT-Umlagerung²⁹⁾ 61 $\Rightarrow$ 62 beinhaltet, ab.

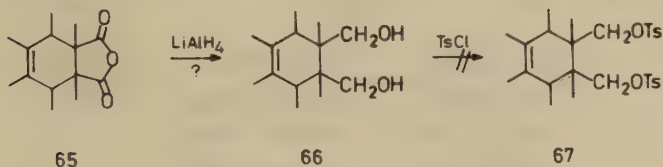


Aus diesen Befunden läßt sich folgender Schluß ziehen: Das Diol 51 hat eine große Tendenz, ionische Zwischenstufen zu bilden. Die Wechselwirkung der kationischen Zentren mit dem Diensystem führt zu Ausweichreaktionen.

Eine Reduktion ausgehend von einer Verbindung mit einer isolierten Doppelbindung wie in 63 könnte eher erfolgreich sein. Nach R. CRIEGEE²⁵⁾ ergibt das Diol 63 bei der Behandlung mit Tosylchlorid jedoch den cyclischen Äther 64.

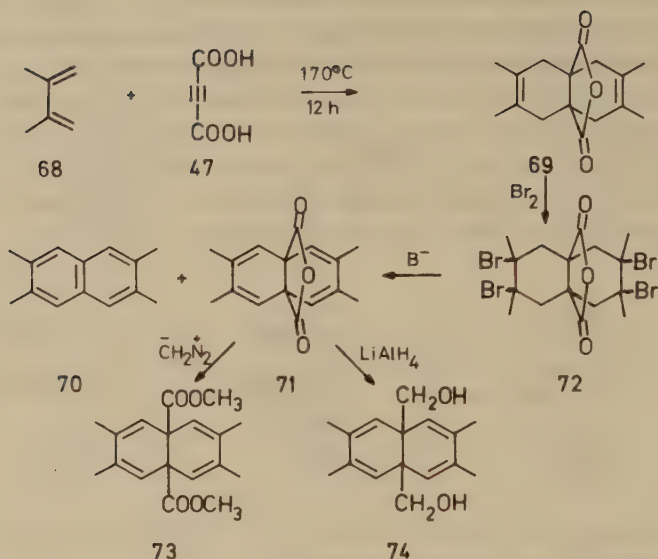


Als weitere potentielle Ausgangsstufe für die Darstellung von Octamethylcyclohexadien 46 bietet sich das Diol 66 an. Die Reduktion des Anhydrids 65¹⁵⁾ liefert zwar das gewünschte Diol 66. Die spektralen Daten sind in Einklang mit der angenommenen Struktur. Die Elementaranalyse spricht jedoch dafür, daß die Verbindung Hydratwasser enthält. Vielleicht hängt es damit zusammen, daß diese Verbindung seltenerweise nicht mehr mit Tosylchlorid zu 67 reagiert.

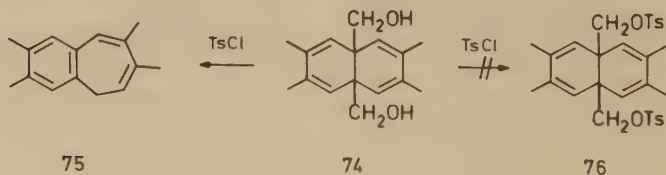


2.4 Versuche zur Darstellung von 1.3.4.6.8.9-Hexamethylbicyclo[4.4.0]decatetraen-(2.4.7.9) (45)

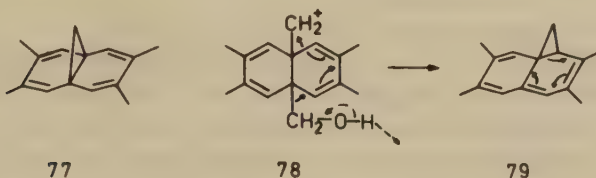
Die DIELS-ALDER-Reaktion von 2.3-Dimethylbutadien-(1.3) 68 mit Acetylendicarbonsäure 47 ergibt in guter Ausbeute das bicyclische Additionsprodukt 69. Bromierung zu 72 und nachfolgende Eliminierung mit 1.5-Diaza-bicyclo[5.4.0]undecen-(5)³⁰⁾ ergibt das 9.10-Dihydronaphthalin-Derivat 71 und Tetramethylnaphthalin 70. Veresterung von 71 mit Diazomethan liefert den Diester 73, Reduktion mit LiAlH_4 das Diol 74.



In Kenntnis der im voranstehenden Abschnitt geschilderten Beobachtungen ist es nicht unerwartet, daß die Überführung des Diols 74 in das Ditosylat 76 wiederum zu Ausweichreaktionen führt. Anstatt des gewünschten Produktes 76 entsteht als einzige Verbindung Benzotropylen 75. Das gleiche Ergebnis wird erzielt, wenn man versucht, das Diol direkt mit Methyltriphenoxyphosphoniumjodid in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) über die nicht isolierte Zwischenstufe des Dijodids und anschließender Reduktion mit NaBH_3CN ³¹⁾ in den gewünschten Kohlenwasserstoff 45 umzuwandeln.



Wie läßt sich die Bildung des Benzotropylidens 75 aus dem Diol 74 verstehen? Wahrscheinlich wird im ersten Schritt das Kation 78 erzeugt, das dann unter Eliminierung von Formaldehyd²⁸⁾ das Norcaradien 79 bildet, welches zum thermodynamisch günstigeren Benzotropylid 75 valenzisomeren muß³²⁾. Die Möglichkeit, daß das Tricyclo[4.4.1.0]undecatetraen 77 als Zwischenprodukt fungiert, kann ausgeschlossen werden, da dessen Isomerisierung zum Benzotropylid 75 sehr hohe Temperaturen (500°C) erfordert³³⁾.



Eine Verwandtschaft zwischen der Ausweichreaktion 74 $\Rightarrow$ 75 und den in Abschnitt 2.3 aufgeführten Reaktionen ist leicht zu erkennen. Es ist offenkundig, daß Reaktionen dieses Typs ganz allgemein als schonende Methode zur Darstellung von Cycloheptatrien-Derivaten eingesetzt werden können.

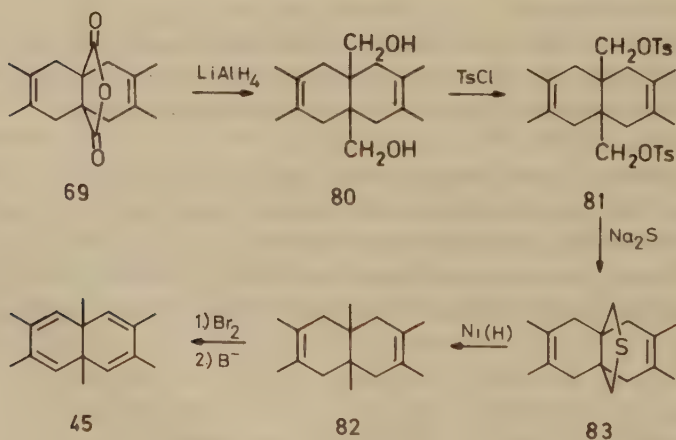
Da es offenbar nicht möglich ist, im Tetraen-Derivat 74 die Methylol- in Methylgruppen umzuwandeln, haben wir auch versucht, diese Reduktion im Dien-Derivat 80 durchzuführen, in der Hoffnung, den so erhaltenen Kohlenwasserstoff 82 anschließend in das gewünschte Tetraen 45 überführen zu können.

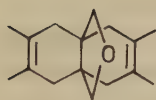
Ausgehend von dem Anhydrid 69 mit zwei isolierten Doppelbindungen wurde das Diol 80 und daraus mit Tosylchlorid das Ditosylat 81 hergestellt. Mit LiAlH_4 entstand daraus jedoch nur der cyclische Äther 84. Ergänzend wurden weitere Versuche zur Reduktion sowohl des Diols 80 wie auch des Ditosylats 81

durchgeführt, die jedoch ebenfalls alle nur den cyclischen Äther 84 ergaben (Tabelle 2)

Tabelle 2

Verbindung	Operation	Zwischenprodukt	Endprodukt
<u>80</u>	$\text{SOCl}_2 / \text{LiAlH}_4$	<u>85</u>	<u>84</u>
	Brenzcatechylphosphormonochlorid	<u>86</u>	
<u>81</u>	NaJ in Aceton	--	
	LiBr in Äthanol	--	

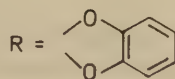
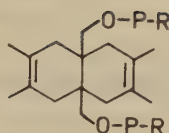




84

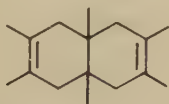


85

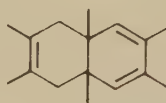


86

Thioäther lassen sich mit RANEY-Nickel gut zu Kohlenwasserstoffen reduzieren³⁴⁾. Deshalb haben wir das Ditosylat 81 mit Natriumsulfid³⁵⁾ zu dem Thioäther 83 umgesetzt und mit RANEY-Nickel in guter Ausbeute zu dem Kohlenwasserstoff 82 reduziert. Bei der Bromierung von 82 tritt - selbst bei -78°C in Pentan - eine spontane Bromwasserstoffeliminierung ein, die eine Isolierung des Tetrabromids verhindert. Führt man die HBr-Eliminierung ohne Isolierung des Tetrabromids durch, so ergibt die Aufarbeitung neben sehr viel nicht identifizierten Produkten in sehr geringer Menge einen Kohlenwasserstoff, der im UV-Spektrum ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 248 \text{ nm}$ besitzt und laut gaschromatographischem Vergleich nicht mit dem Ausgangsprodukt 82 identisch ist. Im Massenspektrum findet sich ein Molpeak bei $m/e = 216$, was mit der Struktur des Triens 87 vereinbar ist.



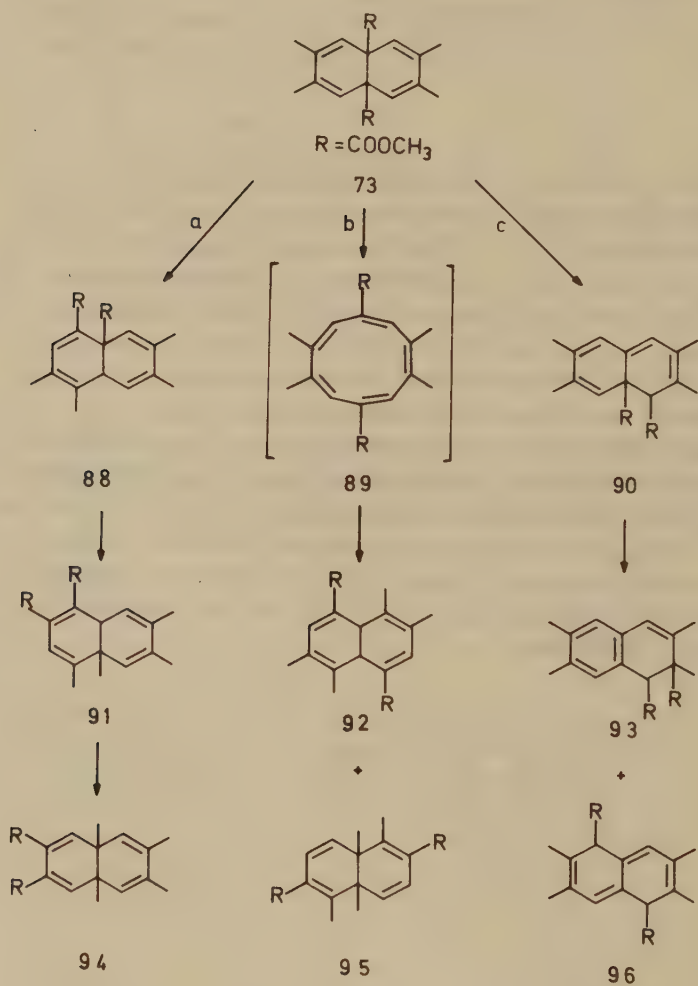
82



87

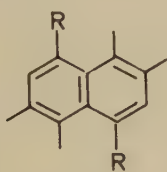
2.5 Thermolyse des bicyclischen Diesters 73

Bei thermischer Anregung kann der Diester 73 in verschiedener Weise reagieren. Die drei wahrscheinlichsten Alternativen sind:

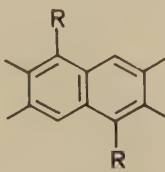


- 1.) Eine [1.5]-Verschiebung eines Ringes (Weg a), die letztlich zu einer karussellartigen Wanderung des einen Ringes um den anderen führen kann.
- 2.) Eine Ringöffnung zu einem [10]Annulen-Derivat (Weg b), gefolgt von einem erneuten Ringschluß zu stellungsisomeren Dihydronaphthalinen.
- 3.) Eine [1.5]-Esterverschiebung (Weg c), die durch nachfolgende Wasserstoff- und/oder Esterverschiebungen ein kompliziertes Produktgemisch liefern kann.

Führt man die Thermolyse in Substanz (Schmelze) durch, so findet man eine große Anzahl an Produkten, jedoch kein Ausgangsprodukt mehr. Das Hauptprodukt kann auf Grund der spektralen Daten als das Isomere 92 - zustandegekommen über den [10]Annulen-Weg - angesehen werden. Bei der Dehydrierung entsteht ein Naphthalin-Derivat, dem dann die Struktur 97 zugeordnet werden müßte. Es muß aber daraufhingewiesen werden, daß das NMR-Spektrum auch mit dem stellungsisomeren Naphthalin-Abkömmling 98 zu vereinbaren wäre, was wiederum bedeuten würde, daß das Dihydro-Derivat Struktur 96 besäße. In Übereinstimmung mit den Arbeiten von E. VOGEL und Mitarbeiter³⁵⁾ über das nichtmethylierte System bevorzugen wir jedoch die erstgenannte Strukturzuordnung.



97



98



2.6 Diskussion der Ergebnisse

Eine Antwort auf die Frage, ob in Dihydronaphthalinen eine [1.5]-Ringverschiebung auftreten kann, scheitert bislang daran, daß permethylierte Derivate nicht zugänglich sind.

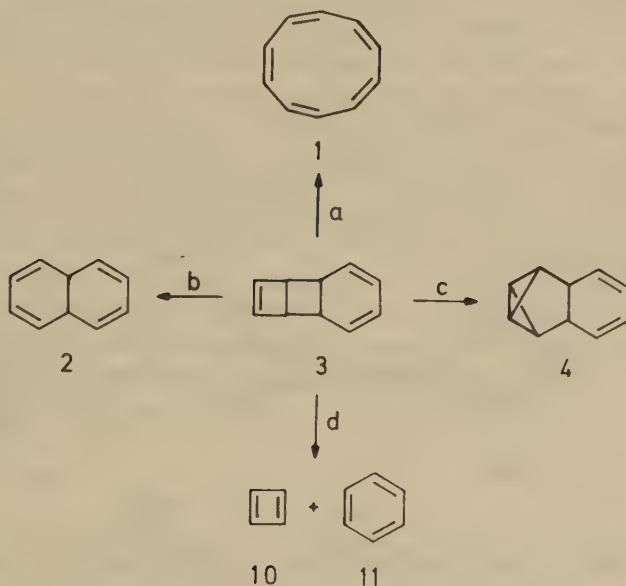
Eine Aussage anhand der Untersuchungen in der Tetramethyl-Reihe ist gleichfalls nicht möglich, da das Anhydrid 71 thermisch stabil und der Diester 73 bei der Thermolyse ein zu kompliziertes Produktgemisch gibt.

3 Untersuchungen an Verbindungen mit dem Tricyclo- [4.4.0.0^{2.5}]decatrien-(3.7.9)-Ringgerüst (3)

3.1 Vorbemerkung

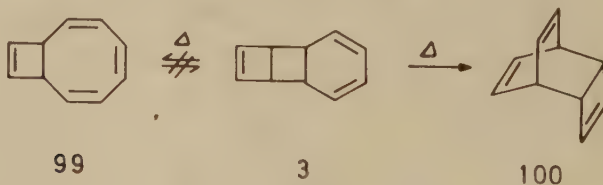
Ein besonders herausragender Vertreter der $(CH)_{10}$ -Gruppe ist Tricyclo[4.4.0.0^{2.5}]decatrien-(3.7.9) 3, insbesondere deshalb, weil diese Verbindung Ausgangssubstanz für die ganze Palette der von uns gewünschten Verbindungen sein könnte. Schema 3 zeigt die möglichen Reaktionswege an:

Schema 3

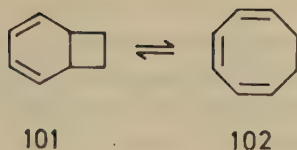


Nach Weg a kann durch direkte Ringöffnung das [10]Annulen 1 entstehen. Eine thermisch erzwungene Ringöffnung des Cyclobutenringes nach Weg b sollte das 9.10-Dihydronaphthalin 2 ergeben. Desweiteren besteht die Möglichkeit, unter Ausnutzung der freiwerdenden Aromatisierungsenergie des Benzols durch photochemische oder thermische Spaltung nach Weg c Cyclobutadien 10 zu erhalten. Eine weitere Isomerisierungsmöglichkeit besteht in der Umwandlung des Cyclobutenringes unter Bildung des Bicyclobutan-Derivates 4 nach Weg d.

Über die Synthese und das thermische Verhalten der unsubstituierten Stammverbindung ist von E. VEDEJS³⁶⁾ bereits berichtet worden. Bei der Thermolyse entsteht danach der NENITZESCUsche Kohlenwasserstoff 100. Dieses Ergebnis ist erstaunlich, müßte man doch vermuten, daß dieser Tricyclus im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Bicyclus 99 steht, von dem andererseits bekannt ist, daß er thermisch keinen NENITZESCUschen Kohlenwasserstoff liefert, sondern vielmehr über das mono-trans-[10]Annulen 6 zum trans-9.10-Dihydronaphthalin 5 abreagiert³⁷⁾. Andererseits gibt es aber Hinweise dafür, daß bei Bestrahlung der Tricyclus 3 tatsächlich in 99 übergeht³⁸⁾.



Wie kommt es nun, daß Verbindung 3 in der tricyclischen Form stabil ist, während doch im System Bicyclo[4.2.0]octadien 101 / Cyclooctatrien 102, wie schon von A. C. COPE³⁹⁾ gezeigt, das Gleichgewicht ganz aufseiten des monocyclischen Valenzisomeren liegt?



Inzwischen ist durch viele Untersuchungen klargestellt, daß durch Wahl geeigneter Substituenten die bicyclische Form stabilisiert¹⁰⁾ werden kann. Eine vollständige Verschiebung des Gleichgewichts kann durch einen zusätzlich ankondensierten Ring erreicht werden⁴⁰⁾. Da dieser Effekt bereits bei Vorliegen eines Fünfringes sehr ausgeprägt zu Tage tritt, muß ein ankondensierter Cyclobutenring erst recht in dieser Richtung wirken.

Desweiteren ist die Frage nach der Konfiguration von 3 zu stellen. Im Prinzip ist eine syn- und eine anti-Form zu diskutieren. In der oben besprochenen Verbindung ist durch die Synthese die syn-Konfiguration festgelegt. Dies bedeutet, daß hier eine cis-Divinylcylobutan-Einheit vorliegt, die thermisch leicht eine COPE-Umlagerung - im vorliegenden Fall zum NENITZESCUschen Kohlenwasserstoff - einzugehen imstande ist. Damit ist auch verständlich, warum photochemisch eine Ringöffnung zum Bicyclus 99 unter Bildung von zwei neuen cis-Doppelbindungen eintritt.

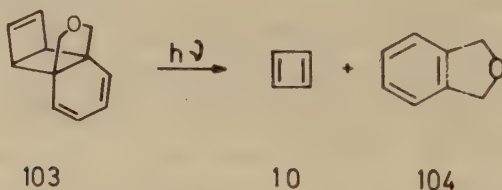


syn-3



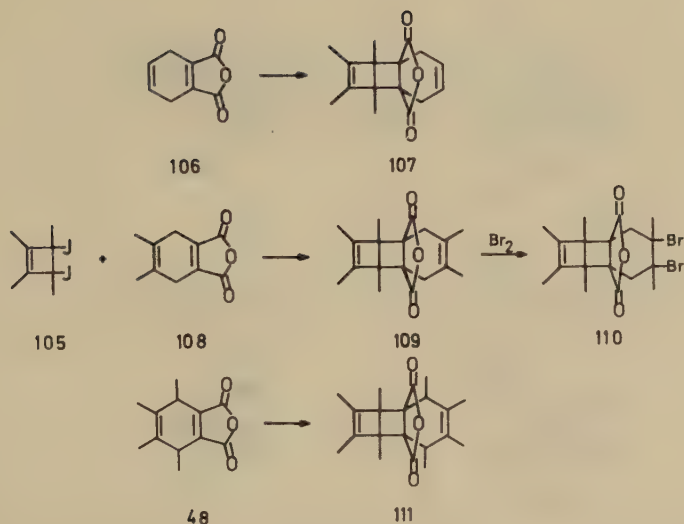
anti-3

Im Falle des anti-Isomeren sollten diese Reaktionen nicht möglich sein. Damit ist eine höhere thermische Stabilität des Tricyclus zu erwarten. Photochemisch könnte sich ebenfalls eine neue Variante - zum Beispiel die Abspaltung von Cyclobutadien - eröffnen. Eine Bestätigung ist außer durch die nachstehend aufgeführten eigenen Ergebnisse auch durch eine Arbeit von S. MASAMUNE⁴¹⁾ geliefert worden. Danach spaltet der anti-Tricyclus 103 bei Belichtung glatt in Cyclobutadien 10 und Phthalan 104.

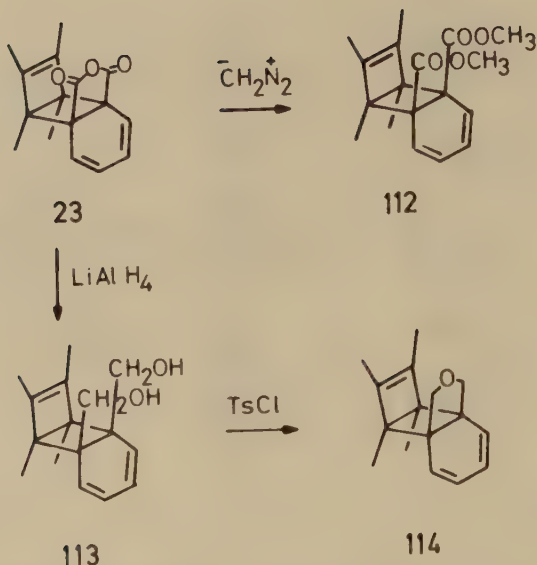


3.2 Darstellung der Ausgangsprodukte

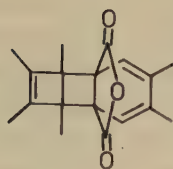
Ein bequemer Zugang zu Verbindungen mit dem Tricyclo-[4.4.0.0^{2.5}]decatrien-(3.7.9)-Grundgerüst stellt die Umsetzung von 3.4-Dijodo-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) 105 mit Quecksilber in Gegenwart von entsprechend substituierten 1.4-Dihydrophthalsäureanhydriden 106, 108 und 48 dar. Auf diese Weise sind die Dihydro-Derivate 107, 109 und 111 leicht herzustellen.



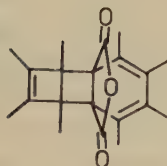
Bromierung von Verbindung 107 und anschließende doppelte HBr-Eliminierung gibt in guter Ausbeute Anhydrid 23, welches seinerseits als Ausgangsverbindung für die Derivate 112, 113 und 114 dienen kann. Veresterung von 23 mit Diazomethan in Methanol ergibt den Diester 112. Reduktion des Anhydrides 23 mit LiAlH_4 führt zum Diol 113; dessen Umsetzung mit Tosylchlorid liefert den Äther 114. Die Verbindungen 112 und 113 liegen als Tricyclen vor, wie durch die Spektren - insbesondere durch die ^{13}C -NMR-Spektren⁴²⁾ - sichergestellt ist. Wie in der Vorbemerkung bereits angedeutet, bedarf es bei diesen Verbindungen keines zusätzlichen Klammereffektes⁴³⁾, um das valenzisomere Gleichgewicht auf die Seite der tricyclischen Form zu verschieben.



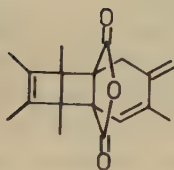
Bei den höhermethylierten Verbindungen 109 und 111 ist die Einführung der zweiten Doppelbindung weniger leicht zu erreichen, offenbar deshalb, weil die bei der Bromaddition - zum Beispiel zu 110 - entstehenden Dibromide dazu neigen, spontan Bromwasserstoff abzuspalten. Versucht man diese Schwierigkeit dadurch zu umgehen, daß die Bromaddukte nicht isoliert, sondern direkt mit 1.5-Diaza-bicyclo[5.4.0]undecen-(5) behandelt werden, dann können anstatt der gewünschten Endprodukte 115 und 116 nur deren Isomere 117 und 118, in denen die Doppelbindung in die exocyclische Position gewandert ist, gefaßt werden.



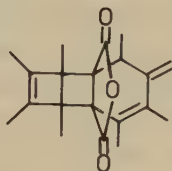
115



116



117



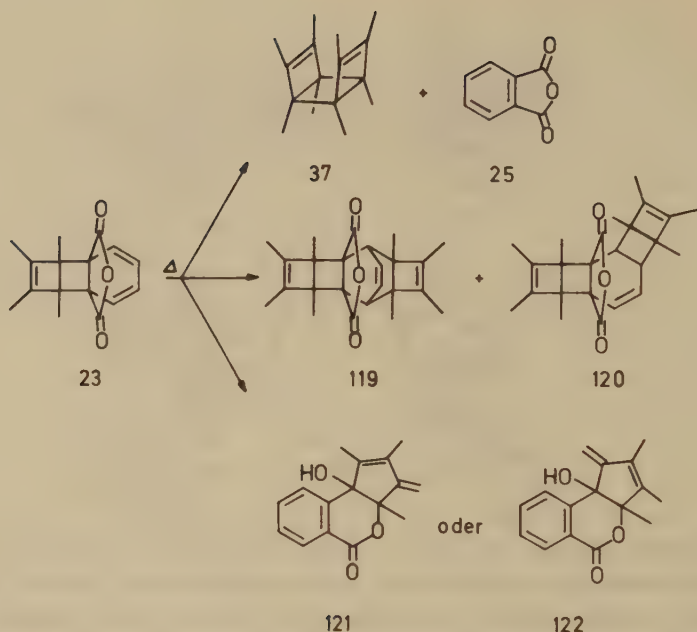
118

Neueste Versuche, die wir nach dem eigentlichen Abschluß der experimentellen Durchführung vorliegender Arbeit angestellt haben, zeigen jedoch, daß sich diese Schwierigkeit umgehen läßt, wenn das Brom in Gegenwart von Kaliumcarbonat zugegeben wird. Auf diese Weise haben wir das Hexamethyl-Derivat 115 schließlich doch noch erhalten, und es besteht berechnigte Aussicht, unter diesen Bedingungen auch den permethylierten Tricyclus 116 in die Hände zu bekommen.

3.3 Thermolysen

3.3.1 Thermolyse des tricyclischen Anhydrids 23

Die Thermolyse des Anhydrids 23 sowohl in Substanz (Schmelze) als auch in Lösung (Benzol) liefert nach säulenchromatographischer Trennung fünf Verbindungen:

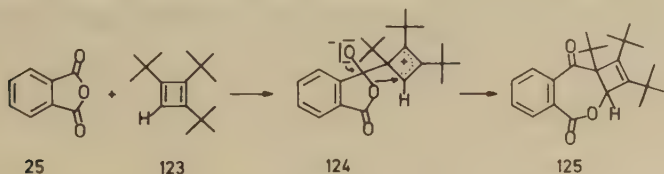


Verbindung 37 (LOUISscher Kohlenwasserstoff) - das Dimere des Tetramethyl-cyclobutadiens - und Phthalsäureanhydrid (25) sind durch Spektrenvergleich und Schmelzpunkt identifiziert worden. Verbindung 119 zeigt im NMR-Spektrum (CDCl_3) ein AA'BB'-System für olefinische und Brückenkopf-Wasserstoffatome bei $\tau = 3,94$ und $7,27$ und drei Singulets im Verhältnis $6 : 6 : 12$ bei $\tau = 8,50$; $8,68$ und $8,92$. In Benzol erscheinen nicht drei, sondern - wie zu erwarten - vier Signale für die Methylgruppen. Das IR-Spektrum zeigt Anhydridbanden bei 1845 und 1765 cm^{-1} . Damit ist klar, daß diese Verbindung als das DIELS-ALDER-Additionsprodukt 119 von Tetramethyl-cyclobutadien an das Ausgangsanhydrid 23 aufzufassen ist.

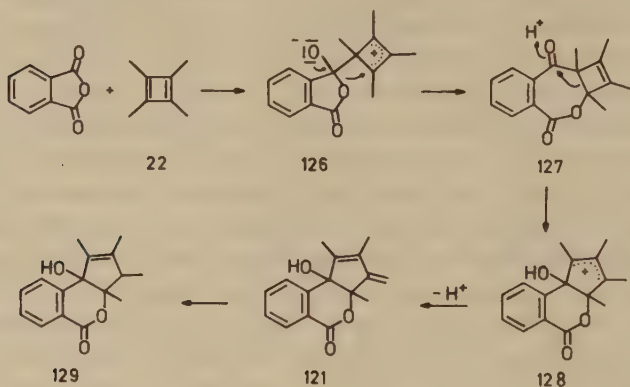
Während bei der Bildung dieses Adduktes Tetramethyl-cyclobutadien als Dienophil reagiert hat, besteht prinzipiell auch die Möglichkeit, daß Tetramethyl-cyclobutadien als Dien-Komponente fungiert. Dann wäre als Produkt der isomere Polycycclus 120 zu erwarten. Tatsächlich scheint diese Reaktion auch einzutreten. Man isoliert eine zu 119 isomere Verbindung, deren spektralen Daten nur mit Struktur 120 in Einklang zu bringen sind.

Sehr viel schwieriger ist es, für die fünfte Substanz eine eindeutige Strukturzuordnung zu treffen. Diese Verbindung zeigt im NMR-Spektrum (CDCl_3) aromatische Protonen (4 H), olefinische Methylenprotonen (2 H), ein Hydroxylproton (1 H), zwei olefinische Methylgruppen (6 H) und eine paraffinische Methylgruppe (3 H) an. Das IR-Spektrum weist OH-Banden bei 3580 und 3370 cm^{-1} auf. Eine Veresterung mit Diazomethan gelingt nicht. Außerdem ist die Verbindung bis weit über ihren Schmelzpunkt stabil. Die Hydrierung der Methylengruppe verläuft laut NMR-spektroskopischer Analyse quantitativ. Im UV-Spektrum liegt das Maximum im Falle der Ausgangsverbindung bei $\lambda_{\text{max}} = 230 \text{ nm}$ ($\epsilon = 24000$), das der hydrierten Verbindung bei $\lambda_{\text{max}} = 283 \text{ nm}$. Die Lage der C=O-Bande im IR-Spektrum ändert sich bei der Hydrierung praktisch nicht.

Für die zur Diskussion stehende Verbindung schlagen wir Struktur 121 oder 122 vor und zwar auf Grund folgender Überlegung: Bei der Reaktion von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien 123 mit Phthalsäureanhydrid⁴⁴⁾ entsteht das Addukt 125. Dessen Bildung erfolgt wahrscheinlich über einen zweistufigen ionischen Mechanismus, wobei als Zwischenprodukt das Zwitterion 124 anzunehmen ist.

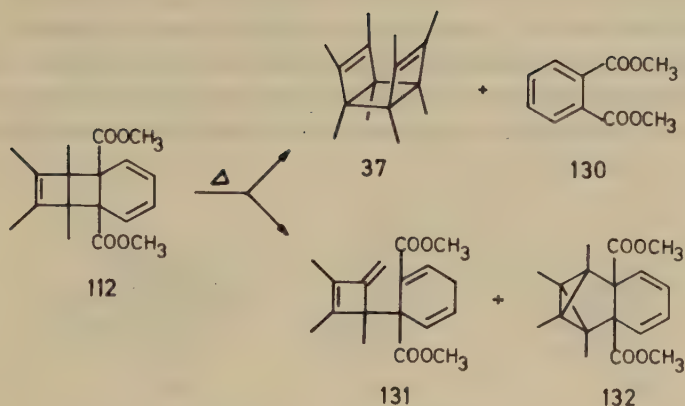


In Analogie dazu könnte Tetramethyl-cyclobutadien ein entsprechendes ionisches Zwischenprodukt 126 geben. Daß nicht das daraus zu erwartende Addukt 127 isoliert wird, mag darin begründet sein, daß die Methylgruppen die Möglichkeit zur Ausbildung einer exocyclischen Doppelbindung bieten. Auf dem Wege über das wahrscheinlich unter Säurekatalyse gebildete ionische Zwischenprodukt 128 läßt sich die Entstehung von 121 (oder 122) verstehen. Dem Hydrierungsprodukt von 121 käme die Struktur 129 zu.



3.3.2 Thermolyse des tricyclischen Diesters 112

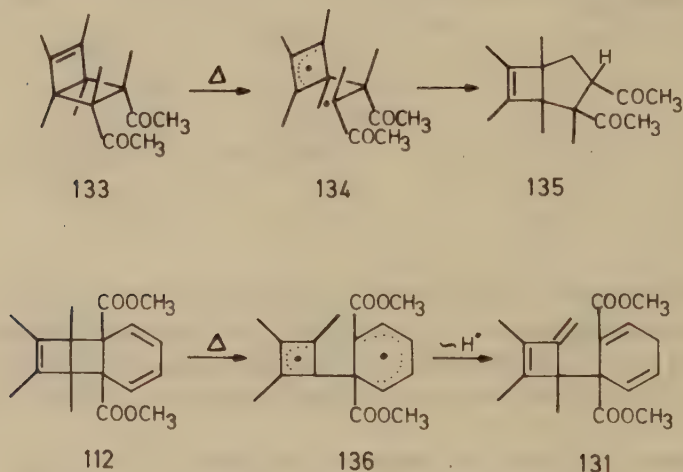
Die Thermolyse erfolgte wie bei dem Anhydrid 23 sowohl in Substanz als auch in Lösung. Nach säulenchromatographischer Trennung konnten vier Produkte - 37, 130, 131 und 132 - isoliert werden:



Die Verbindungen 37 (LOUISscher Kohlenwasserstoff) und 130 (Phthalsäuredimethylester) sind durch Vergleich mit authentischen Proben gesichert worden. Die Zuordnung der beiden anderen Substanzen basiert auf deren spektralen Eigenschaften:

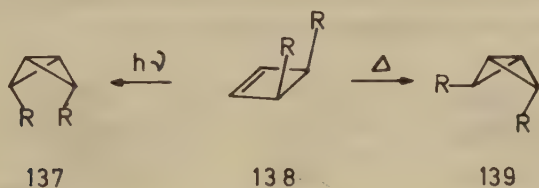
Verbindung 131 zeigt ein kompliziertes NMR-Spektrum. Eindeutig ist jedoch, daß eine Methylen-trimethyl-cyclobuten-Einheit vorliegen muß. Im IR-Spektrum sind zwei Esterfunktionen bei 1740 und 1720 cm⁻¹ zu erkennen. Im UV-Spektrum liegt das Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 235 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10300$). Diese Absorption ist nur mit einer Struktur vereinbar, bei der die beiden Doppelbindungen im Sechsring isoliert liegen. Bei konjugierter Anordnung müßte das Maximum bei höherer Wellenlänge erscheinen. Als zusätzlicher chemischer Strukturbe-
weis kann gelten, daß bei der Thermolyse der Verbindung 131 Phthalsäuredimethylester (130) entsteht.

Überlegt man sich, auf welche Weise Verbindung 131 entstanden sein könnte, so bietet sich die Analogie zu der schon früher beobachteten¹¹⁾ Spaltung der anti-Diacetyl-Verbindung 133 zu 135 an, die aller Wahrscheinlichkeit nach über das Diradikal 134 abläuft. Im Vergleich dazu ist es naheliegend, für die Umwandlung 112 $\Rightarrow$ 131 das intermediäre Auftreten des Diradikals 136 anzunehmen.

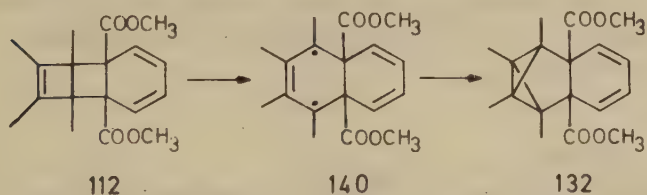


Die Strukturzuordnung im Falle der Verbindung 132 ist insofern einfach zu treffen, als in den Spektren eine nahe Verwandtschaft zu dem Ausgangsprodukt besteht. Im Unterschied zur Cyclobuten-Verbindung 112 weist das Valenzisomere 132 im NMR-Spektrum ($CDCl_3$) anstatt zweier Signale drei scharfe Singuletts bei $\tau = 8,60$ (3 H), $8,87$ (3 H) und $8,90$ (6 H) auf. Auch die anderen spektroskopischen Eigenschaften (IR, UV und Massenspektrum) sprechen für die angenommene Struktur 132.

Die Isomerisierung eines Cyclobutenringes in ein Bicyclobutan ist nach den Regeln der Orbitalsymmetrie im Grundzustand nur als $[\pi 2s + \sigma 2a]$ -Prozeß²⁰⁾ erlaubt und muß bei einer cis-Stellung der Substituenten R in 138 zu einem exo-endo-Bicyclobutan 139 führen. Bei photochemischer Anregung ist eine Isomerisierung zum endo-endo-Produkt 137 zu erwarten.

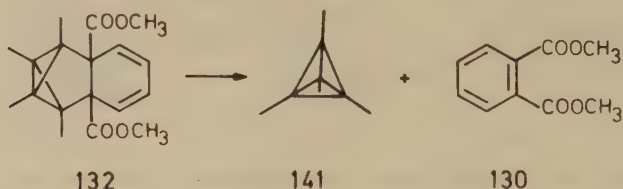


In unserem Falle liegt ein cis-verknüpfter Vierring vor, und es sollte sich ein endo-exo-überbrücktes Bicyclobutan bilden, was aber auf Grund der Ringspannung nicht möglich ist. Die Isomerisierung zu dem endo-endo-Bicyclobutan-Derivat 132 (bezogen auf die Bindungen zum Sechsring) kann also nicht synchron, sondern sie muß über die diradikalische Zwischenstufe 140 ablaufen.



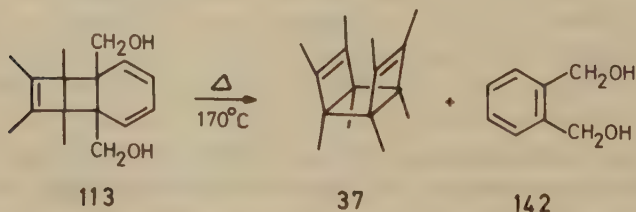
Es sticht ins Auge, daß uns mit dem Tetracyclus 132 eine ideale Ausgangsverbindung zur photochemischen Erzeugung von Tetramethyl-tetrahedran 141, dem einzig möglichen Valenzisomeren von Tetramethyl-cyclobutadien 22, in den Schoß gefallen ist. Durch Vergleich mit dem in Abschnitt 3.6.4

zu diskutierenden photochemischen Verhalten des Cyclobuten-Isomeren 112 sollte es eventuell möglich sein, den Beweis für die Existenzfähigkeit von Tetramethyl-tetrahedran zu führen. In der Tat sprechen die Ergebnisse von Fr. G. KREILING, die im Rahmen ihrer Dissertation¹⁸⁾ die Untersuchung von Verbindung 132 weitergeführt hat, dafür, daß auf diese Weise das Tetrahedran-Problem erstmals mit einiger Aussicht auf Erfolg angegangen werden kann.



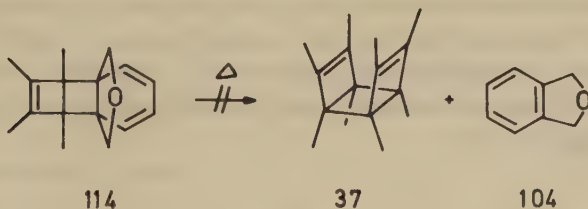
3.3.3 Thermolyse des tricyclischen Diols 113

Die Thermolyse des Diols 113 in Substanz läuft sehr viel schwerer ab als die der Verbindungen 23 und 112. Die beiden einzigen Produkte, die aus dem sich bildenden Harz isoliert werden können, sind LOUISscher Kohlenwasserstoff 37 und Phthalalkohol 142.

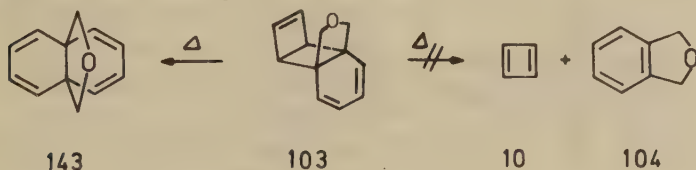


3.3.4 Thermolyse des tetracyclischen Äthers 114

Der Äther 114 erweist sich bis 200°C als thermisch stabil. Bei der Thermolyse über 200°C wird kein definiertes Produkt mehr gefunden, obwohl man auch hier eigentlich eine glatte Spaltung in LOUISSchen Kohlenwasserstoff 37 und Phthalan (104) erwartet hätte.



Die gefundene thermische Beständigkeit von 114 steht aber im Einklang mit den Versuchen von H. D. MARTIN⁴⁵⁾, der bei der Thermolyse der Verbindung 103 ebenfalls keine Abspaltung von Cyclobutadien 10, sondern eine Ringöffnung zum 9.10-Dihydronaphthalin-Derivat 143 beobachtet hat.

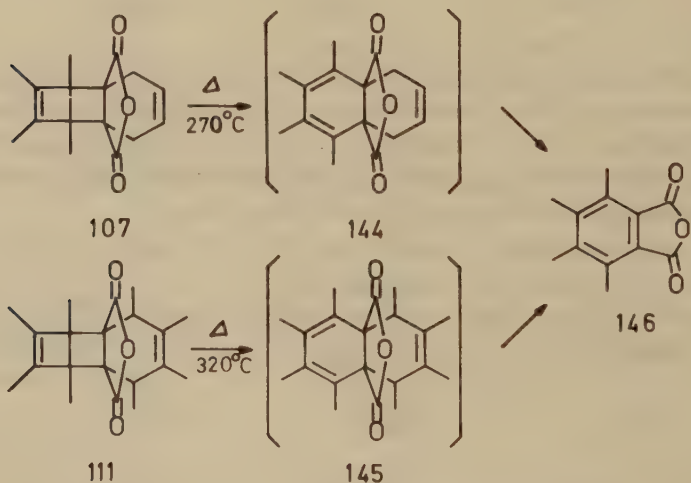


3.4 Thermolyse der Dihydroanhydride 107 und 111

Da Verbindungen aus der Klasse der Tricyclo[4.4.0.0^{2.5}]deca-triene bei der Thermolyse nur den Weg c (Schema 3) - Abspaltung von Tetramethyl-cyclobutadien - zu beschreiten scheinen, was voraussichtlich an der Tendenz zur Aromatisierung des Cyclohexadienringes liegt, sollte die thermische Ringöffnung

der Dihydroverbindungen 107 und 111 die Bicyclo[4.4.0]deca- triene 144 und 145 liefern, in denen nachträglich eventuell eine vierte Doppelbindung unter Bildung der von uns erwünschten Dihydronaphthaline eingeführt werden könnte.

Die Thermolyse liefert jedoch bei beiden Substanzen Tetra- methylphthalsäureanhydrid 146. Dies läßt darauf schließen, daß das Bicyclodecatrien-System zwar intermediär gebildet wird, dann aber bei der für die Isomerisierung des Cyclo- butenringes erforderlichen Temperatur²⁵⁾ schon eine Retro- DIELS-ALDER-Reaktion einsetzt, so daß nur der Aromat 146 gewonnen werden kann.



3.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchung der von uns dargestellten Tricyclen 23, 112, 113 und 114 stellen einen neuen Beitrag zum Cyclobutadien- Problem⁴⁶⁾ dar. Es ist das erste Mal, daß Tetramethyl-cyclo- butadien thermisch erzeugt und sein Verhalten bei höherer

Temperatur untersucht werden kann. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß auch thermisch erzeugtes Tetramethyl-cyclobutadien als ein Singulett-Molekül aufzufassen ist. Hierfür spricht nicht nur die stereospezifische Dimerisierung zum LOUISschen Kohlenwasserstoff, sondern auch die Addition an das Ausgangsanhydrid 23 (siehe Abschnitt 3.3.1), wobei das Tetramethyl-cyclobutadien sowohl als Dien als auch als Dienophil reagiert. Die Reaktion mit Phthalsäureanhydrid unter Bildung von 121 weist zudem darauf hin, daß Tetramethyl-cyclobutadien als Folge seiner besonderen elektromischen Gegebenheiten carbanoiden Charakter besitzt.

3.6 Photospaltungen

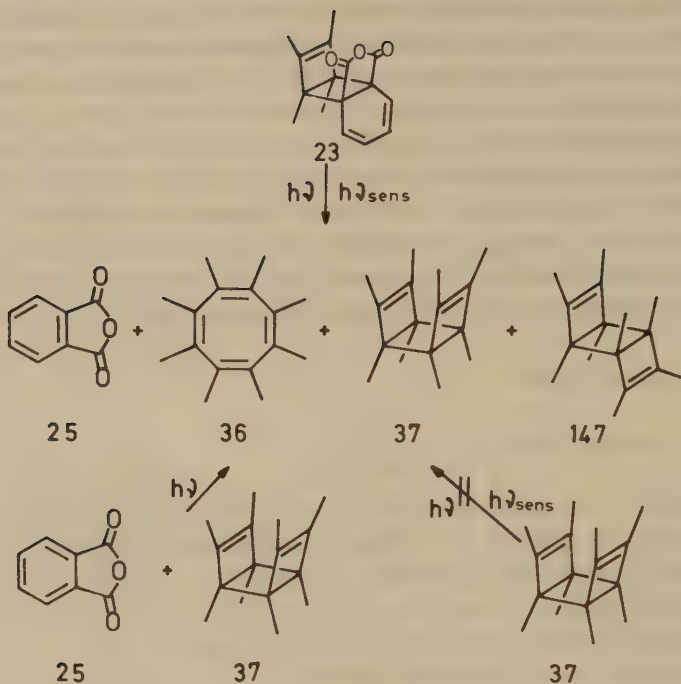
3.6.1 Vorbemerkung

Ebenso wie das thermische ist auch das photochemische Verhalten der Tricyclen von Interesse. Auch bei photochemischer Anregung können die in Schema 3 gezeigten Reaktionswege eingeschlagen werden, wobei zusätzlich zu klären ist, ob sensibilisierte und unsensibilisierte Belichtung zu gleichen oder unterschiedlichen Produkten führen.

3.6.2 Raumtemperatur-Belichtungen

3.6.2.1 Photochemische Spaltung des tricyclischen Anhydrids 23

Die Raumtemperatur-Belichtung (Hg-Niederdruck-Lampe, 254 nm und Vycor-Filter) des Anhydrids 23 ergibt die Verbindungen 25, 36, 37 und 147. Das gleiche Ergebnis liefert die mit Aceton sensibilisierte Belichtung (Hg-Hochdruck, Solidex-Filter.)



Auf welche Art und Weise kommt dieses übereinstimmende Ergebnis zustande? Verständlicher wäre, wenn sensibilisierte und unsensibilisierte Bestrahlung nicht zum gleichen Produktgemisch führten. Noch überraschender ist, daß, wie anhand von Kontrollversuchen festgestellt worden ist, die unsensibilisierte und die mit Aceton sensibilisierte Belichtung des LOUISSchen Kohlenwasserstoffes 37 zu keiner Veränderung dieser Verbindung führt. Daß trotzdem LOUISScher Kohlenwasserstoff nicht als einzige Verbindung isoliert wird, findet seine Begründung in folgender Beobachtung: Belichtet man ein Gemisch von LOUISSchem Kohlenwasserstoff und Phthal-

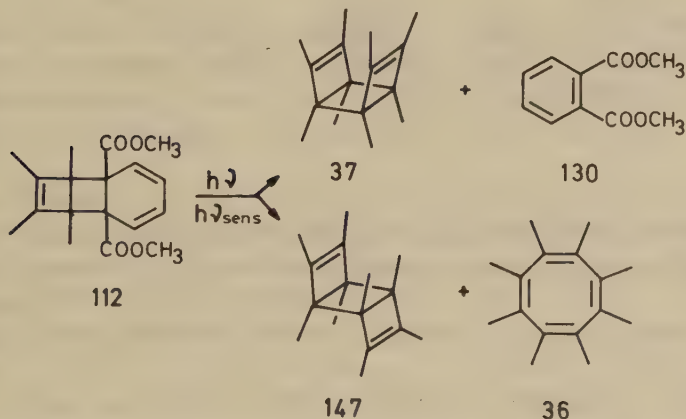
säureanhydrid, so wird tatsächlich Octamethylcyclooctatetraen 36 und SCHRÖDERScher Kohlenwasserstoff 147 gebildet.

An dieser Stelle sei ergänzend erwähnt, daß auch das höher-methylierte Anhydrid 115 bei der Raumtemperatur-Belichtung eine ganz analoge Spaltung in die Kohlenwasserstoffe und Dimethylphthalsäureanhydrid erfährt.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich der Schluß ziehen, daß das bei der Photolyse gebildete Phthalsäureanhydrid selbst als Sensibilisator fungiert und eine Photoisomerisierung des primär bei der Raumtemperatur-Belichtung entstehenden LOUIS-schen Kohlenwasserstoffes bewirkt.

3.6.2.2 Photochemische Spaltung des tricyclischen Diesters 112

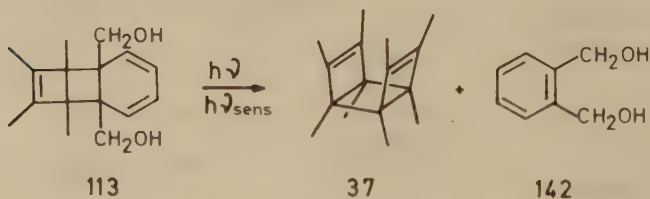
Sowohl sensibilisierte (Aceton) wie auch unsensibilisierte Belichtung ergeben die Produkte 37, 130, 147 und 36.



Eine Diskrepanz zu den im voranstehenden Abschnitt geschilderten Beobachtungen besteht insoweit, als die Belichtung eines Gemisches aus LOUISSchem Kohlenwasserstoff und Phthalsäuredimethylester zu keiner Isomerisierung zu SCHRÖDER-schem Kohlenwasserstoff und Octamethylcyclooctatetraen führt. Wir haben zur Zeit keine Erklärung dafür, warum dann die Belichtung von 112 unabhängig von den Bedingungen nicht ausschließlich LOUISSchen Kohlenwasserstoff und Phthalsäuredimethylester liefert.

3.6.2.3 Photochemische Spaltung des tricyclischen Diols 113

Das für den Diester 112 erwartete Verhalten wird bei dem Diol 113 tatsächlich gefunden. Die sensibilisierte wie die unsensibilisierte Belichtung bei Raumtemperatur ergeben in glatter Spaltung LOUISSchen Kohlenwasserstoff 37 und Phthalalkohol (142).

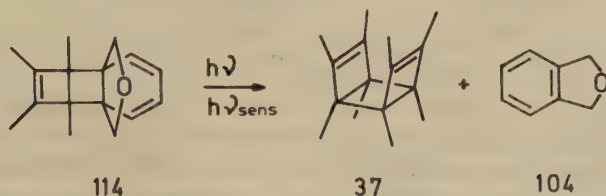


Der LOUISSche Kohlenwasserstoff erfährt beim Belichten in Gegenwart von Phthalalkohol keine Veränderung.

3.6.2.4 Photochemische Spaltung des tetracyclischen Äthers 114

In Kenntnis der glatten Spaltung des Diols 113 ist es nicht überraschend, daß die sensibilisierte wie auch die unsensibilisierte Belichtung des Äthers 114 neben Spuren von SCHRÖDER-schem Kohlenwasserstoff und Octamethylcyclooctatetraen eine saubere Spaltung in LOUISSchen Kohlenwasserstoff 37 und

Phthalan (104) bewirken. Die geringen Mengen an SCHRÖDER-schem Kohlenwasserstoff und Octamethylcyclooctatetraen werden auch gefunden, wenn LOUISscher Kohlenwasserstoff in Gegenwart von Phthalan belichtet wird.

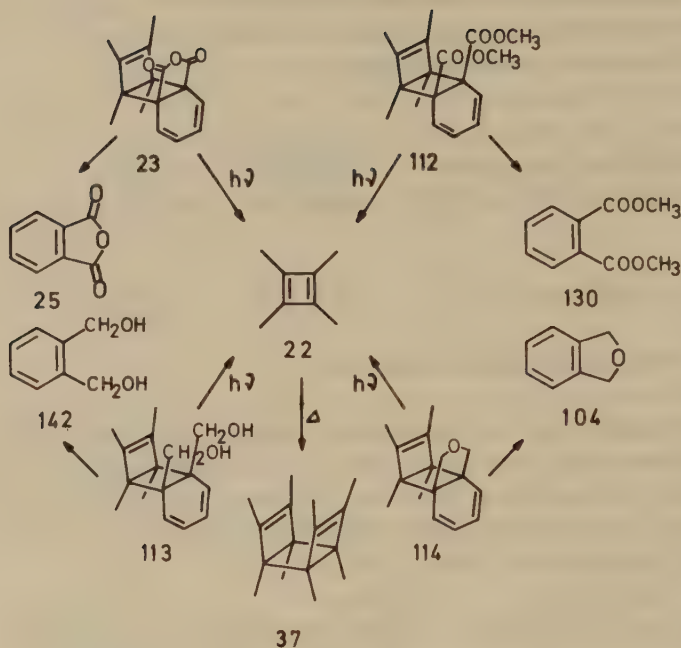


3.6.3 Tieftemperatur-Belichtungen

Belichtet man die vier Verbindungen 23, 112, 113 und 114 in einer organischen Matrix bei -196°C bis zu vollständigem Umsatz (1 h) und arbeitet nach dem Auftauen der Matrix die Photolysate auf, so wird nur LOUISscher Kohlenwasserstoff und der entsprechende Aromat gefunden.

Dies bedeutet, daß diese vier Verbindungen, wenn sie in einem organischen Glas eingefroren sind, quantitativ Tetramethylcyclobutadien 22 abspalten, das dann beim Erwärmen mit sich selbst zu LOUISschem Kohlenwasserstoff dimerisiert.

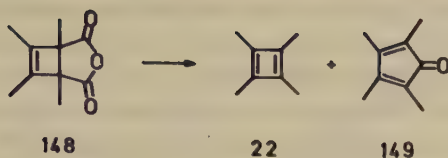
Diese Ergebnisse der Tieftemperatur-Belichtung lassen den Schluß zu, daß die bei Raumtemperatur gefundenen weiteren Kohlenwasserstoffe als Photoprodukte des LOUISschen Kohlenwasserstoffs zu betrachten sind.



3.6.4 UV-spektroskopische Messungen

Führt man die Tieftemperatur-Belichtung in einer UV-Küvette durch, so sollte sich das UV-Spektrum des Tetramethylcyclobutadiens, das wegen des ihn umgebenden harten Lösungsmittels nicht abreagieren kann, messen lassen.

Nach G. MAIER und U. MENDE⁴⁷⁾ beobachtet man bei der Tieftemperatur-Belichtung des Anhydrids 148 eine Gelbfärbung der Matrix, bedingt durch ein UV-Maximum bei $\lambda_{\text{max}} \approx 423 \text{ nm}$.



Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß diese Bande von dem ebenfalls gebildeten Cyclopentadienon **149** herrührt. Das von G. MAIER und M. SCHNEIDER¹⁷⁾ gemessene Maximum von Tetramethyl-cyclobutadien, das bei der photochemischen Spaltung der Verbindung **21** entsteht, liegt andererseits bei $\lambda_{\max} = 375$ nm. Schließlich färbt sich, wie C. HAACKE¹¹⁾ gefunden hat, die Matrix sogar rot (UV-Maximum bei $\lambda_{\max} = 495$ nm), wenn das Anhydrid **23** als Ausgangsprodukt eingesetzt wird.

Diese widersprüchlichen Ergebnisse, daß nämlich je nach Photovorstufe verschiedene UV-Maxima registriert werden, obwohl aus den präparativen Ansätzen gefolgert werden muß, daß bei allen Spaltungen nahezu ausschließlich Tetramethyl-cyclobutadien vorliegen muß, haben uns veranlaßt, die Tieftemperatur-Spaltung der verschiedenen Tricyclen UV-spektroskopisch zu verfolgen.

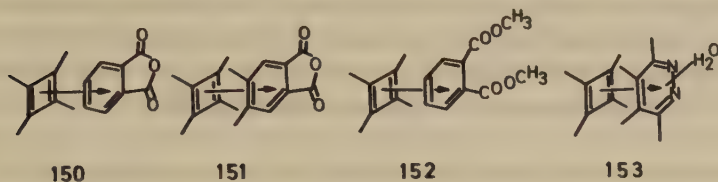
In guter Übereinstimmung mit der Beobachtung bei der Spaltung des tricyclischen Anhydrides **23** ($\lambda_{\max} = 495$ nm) läßt sich auch bei der Belichtung von Anhydrid **115** in einer UV-Küvette bei -196°C ein ausgeprägtes Maximum bei $\lambda_{\max} = 485$ nm registrieren, was sich makroskopisch auch hier durch eine tiefe Rotfärbung der Matrix bemerkbar macht. Diese Farbe verschwindet sofort, wenn beim Auftauen die Matrix zu erweichen beginnt.

Eine ähnlich glatte Spaltung erfährt der Diester 112. Nach 15 Minuten ist eine quantitative Fragmentierung erreicht - erkennbar daran, daß der Extinktionskoeffizient des dem gebildeten Aromaten zuzuschreibenden Maximums sich nicht mehr verändert. Das vom Tetramethyl-cyclobutadien herrührende Maximum liegt jetzt bei $\lambda_{\text{max}} = 385 \text{ nm}$, die Matrix ist dadurch schwach gelb.

Das Diol 113 und der Äther 114 sind ebenfalls nach 15 Minuten quantitativ gespalten. In diesen Fällen tritt aber kein Maximum oberhalb von 300 nm auf, die Matrix bleibt farblos.

Wie sind diese voneinander differierenden Ergebnisse bezüglich der Lage des UV-Absorptionsmaximums von Tetramethylcyclobutadien zu deuten? Wahrscheinlich ist Tetramethylcyclobutadien ein extrem guter Elektronen-Donor, was durch die Photoelektronen(PE)-Spektren bestätigt wird⁴⁸⁾. Da bei der Spaltungen der Verbindungen 21 (siehe Seite 5), 23, 112 und 115 gleichzeitig ein guter Acceptor, nämlich Tetramethylpyridazin (24), Phthalsäureanhydrid (25), Phthalsäuredimethylester (131) und Dimethylphthalsäureanhydrid gebildet wird, können sich, da die notwendige geometrische Anordnung durch die Ausgangsverbindungen bereits vorgegeben ist, die charge-transfer-Komplexe 150, 151, 152 und 153 ausbilden. Bei der Spaltung der Verbindungen 113 und 114 ist dies auf Grund der schlechten Acceptor-Eigenschaften der entsprechenden aromatischen Partnermoleküle Phthalalkohol (142) und Phthalan (104) nicht möglich. Hier liegt freies Tetramethylcyclobutadien vor, dessen Absorption demnach unterhalb von 300 nm liegen muß. Dies ist auch im Einklang mit den theoretischen Voraussagen⁴⁹⁾, wonach rechteckiges Singulett-Cyclobutadien außer einem erlaubten Übergang bei 197,7 nm keine weiteren ausgeprägten Absorptionsmaxima oberhalb dieser Wellenlänge aufweisen sollte. Gleichzeitig folgt daraus,

daß das bei der Photofragmentierung von Anhydrid 148 beobachtete Maximum vom Cyclopentadienon 149 herrühren muß.



Die Beobachtung, daß die gemessenen Absorptionsmaxima langwellig verschoben werden, wenn von dem Äther 114 oder dem Diol 113 über den Diester 112 und den Heterocyclus 21 zu den Anhydriden 115 und 23 übergegangen wird, läßt sich mit der steigenden Acceptor-Eigenschaft der Aromaten korrelieren und beweist, daß die erhaltenen Absorptionen tatsächlich charge-transfer-Übergängen zuzuordnen sind. Entsprechend der steigenden Acceptor-Eigenschaften der Aromaten verschiebt sich das UV-Maximum zu größeren Wellenlängen.

3.6.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Tricyclen 23 und 112 - 115 stellen ideale Photovorstufen zur Erzeugung von Tetramethyl-cyclobutadien dar. Sowohl die Raumtemperatur- als auch die Matrix-Belichtung führt in allen Fällen zu einer glatten Spaltung. Die UV-spektroskopische Verfolgung der Tieftemperatur-Bestrahlung führt zu dem Ergebnis, daß Tetramethyl-cyclobutadien sehr gute Donor-Eigenschaften besitzt und durch eine große Tendenz zur Ausbildung von charge-transfer-Komplexen charakterisiert ist.

C) Zusammenfassung

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Darstellung und Eigenschaften von substituierten 9.10-Dihydronaphthalin-Derivaten. Hierbei steht die Frage im Vordergrund, ob eine [1.5]-Ringverschiebung eine potentielle Reaktionsmöglichkeit des 9.10-Dihydronaphthalin-Ringsystems darstellt.

In der heterocyclischen Reihe scheitert eine Aussage daran, daß Tricyclen vom Typ 21 leichter in [10]Annulene als in die entsprechenden Dihydronaphthaline übergehen und die nicht faßbaren Diaza[10]annulene photochemisch und thermisch leicht weiterreagieren, wobei je nach den Bedingungen entweder Octamethylcyclooctatetraen 36 oder Heptamethyl-aza-cyclooctatetraen 38 gebildet wird.

Die Darstellung von rein carbocyclischen hochmethylierten 9.10-Dihydronaphthalin-Derivaten ist ebenfalls mit großen präparativen Schwierigkeiten behaftet. Dies liegt zum einen daran, daß wie beim Versuch zur Synthese von Decamethyl-9.10-dihydronaphthalin 44 in Folge zu großer sterischer Behinderung die üblichen Methoden versagen. Ein anderer beschränkender Faktor ist die große Tendenz der dargestellten Zwischenprodukte zu Umlagerungsreaktionen. So entsteht beim Versuch der Tosylierung des Diols 51 Hexamethyltropyliden 53 und das bicyclische Diol 74 gibt bei der gleichen Reaktion praktisch quantitativ Tetramethyl-benzotropyliden 75. Aus diesen Gründen kann keine Auskunft über das thermische Verhalten eines nur durch Methylgruppen substituierten 9.10-Dihydronaphthalins gegeben werden. Thermolyseversuche mit dem Diester 73 sprechen immerhin dafür, daß zumindest in dieser Verbindung eine Isomerisierung über eine primäre Ringöffnung zum [10]Annulen schneller verläuft als die konzipierte [1.5]-Ringverschiebung.

Der zweite Teil vorliegender Dissertation hat die Darstellung, Thermolyse und Photolyse von Verbindungen mit dem 2.3.4.5-Tetramethyl-tricyclo[4.4.0.0^{2.5}]decatrien-(3.7.9)-Ringgerüst zum Inhalt. Beim Erhitzen der von uns hergestellten Verbindung 23 und 112 - 115 tritt eine überraschend glatte Spaltung in Tetramethyl-cyclobutadien und die entsprechenden Benzol-Abkömmlinge ein. Damit ist zum ersten Mal ein thermischer Weg zur Erzeugung von Tetramethyl-cyclobutadien eröffnet worden. Alle bisherigen Befunde sprechen dafür, daß bei thermischer Anregung der Vorstufen 23 und 112 - 115 das entstehende Cyclobutadien einen Singulett-Grundzustand besitzt.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis ist, daß bei der Pyrolyse des Diesters 112 das Bicyclobutan-Derivat 132 entsteht, eine Verbindung, die als ideales Ausgangsprodukt für die photochemische Darstellung von Tetramethyl-tetrahedran 141 eingesetzt werden kann.

Die photochemische Spaltung der oben genannten Tricyclen 23 und 112 - 115 ergänzt das Bild insofern, als es diese Methode gestattet, Tetramethyl-cyclobutadien nicht nur bei Raumtemperatur, sondern auch bei extrem tiefen Temperaturen in einer Matrix zu erzeugen. Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, daß immer dieselbe Spezies entsteht, gleichgültig ob die Spaltung thermisch bei sehr hohen Temperaturen oder photochemisch in einer Matrix bei -196°C erfolgt.

Bei der Raumtemperatur-Belichtung entstehen als Primärprodukte wiederum das Dimere des Tetramethyl-cyclobutadiens und das entsprechende aromatische Partnermolekül, die Matrix-Belichtung führt zum gleichen Resultat.

Wird die Matrix-Bestrahlung UV-spektroskopisch verfolgt, so registriert man je nach Ausgangsprodukt verschiedene Absorptionsmaxima, obwohl in allen Fällen das gleiche Tetramethyl-cyclobutadien in der Matrix eingefroren sein muß. Dieser seltsame Befund wird damit erklärt, daß Tetramethyl-cyclobutadien sich durch sehr gute Donor-Eigenschaften auszeichnet und dementsprechend in Abhängigkeit von der Acceptorstärke des abgespaltenen Benzol-Derivats mehr oder weniger starke charge-transfer-Komplexe ausbildet.

Die sensibilisierte Tieftemperatur-Photolyse fand in einem CO_2 /Methanol-Bad (-78°C) statt. Lösungsmittel waren bei Verbindung 21 $\text{CD}_3\text{OD} : \text{CDCl}_3 = 3 : 1$ (mit Benzophenon als Sensibilisator) und bei Verbindung 33 d_6 -Aceton. Die Identifizierung der Photolyseprodukte fand auf die gleiche Weise wie schon oben beschrieben statt.

2.2 Versuche zur Darstellung von Decamethyl-bicyclo[4.4.0]-decatetraen-(2.4.7.9) (44)

Darstellung von 1.2.3.4-Tetramethyl-1.4-dihydrophthalsäureanhydrid (48)

In einem Bombenrohr wurden 2,00 g ($1,75 \cdot 10^{-2}$ mol) Acetylen-dicarbonsäure 47 und 6,00 g ($5,45 \cdot 10^{-2}$ mol) Tetramethylbutadien 29 acht Stunden auf 180°C erhitzt. Nach dem Erkalten und Versetzen mit Pentan kristallisierte eine farblose Verbindung (500 mg = 14% der Theorie) aus, die durch Chromatographie an SiO_2 mit Äther : Petroläther ($\text{Ä} : \text{PÄ}$) = 1 : 1 gereinigt wurde. Diese Verbindung war das durch einmalige DIELS-ALDER-Addition entstandene 1.2.3.4-Tetramethyl-1.4-dihydrophthalsäureanhydrid (48).

Fp.: $102 - 103^\circ\text{C}$, farblose Kristalle

NMR (CDCl_3): $\tau = 6,93$ (Quartett, $J = 7$ Hz; 2 H)

8,25 (Singulett, 6 H)

8,70 (Dublett, $J = 7$ Hz; 6 H)

IR (CHCl_3): Anhydridbanden bei 1845 und 1765 cm^{-1}

Massenspektrum: Molpeak bei $m/e = 206$

Zur Gewinnung des bicyclischen Additionsproduktes 49 wurde das Tetramethyl-1.4-dihydrophthalsäureanhydrid (48) wiederum mit Tetramethylbutadien im Bombenrohr bei 250°C umgesetzt. Es entstand aber nur Tetramethylphthalsäureanhydrid (146), das durch Schmelzpunkt und Spektrenvergleich identifiziert wurde.

2.3 Versuche zur Darstellung von Octamethylcyclohexadien 46

Zu 1,90 g (10^{-2} mol) in 20 ml Pyridin gelöstem p-Toluolsulfonsäurechlorid wurde eine Lösung von 900 mg ($0,4 \cdot 10^{-2}$ mol) Diol 51 in 20 ml Pyridin unter Eiskühlung hinzuge tropft. Es wurde 5 Stunden bei 0°C und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde langsam 400 ml Wasser zugegeben und mehrmals mit insgesamt 200 ml Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und der Äther am Rotationsverdampfer abgezogen. Der verbleibende, stark nach Pyridin riechende Rückstand wurde mehrere Stunden einem Luftstrom zur Vertreibung des Pyridins ausgesetzt. Anschließende Chromatographie an Kieselgel (SiO_2) mit $\text{Ä} : \text{PÄ} = 1 : 2$ ergab den Kohlenwasserstoff 53 und das Monotosylat 54.

Das 1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-cycloheptatrien-(1.3.5) (53) - eine farblose Flüssigkeit - wurde in einer Ausbeute von 50 mg (6,7% d. Th.) gewonnen und durch Dünnschicht-Chromatographie an SiO_2 mit reinem Pentan nochmals gereinigt.

NMR (d_6 -Benzol): $\tau =$ 7,83 (Singulett, 2 H)
8,13 (Singulett, 6 H)
8,23 (Singulett, 6 H)
8,32 (Singulett, 6 H)

Das Monotosylat 54 entstand in einer Ausbeute von 1,30 g (87% d. Th.)

Fp.: $71 - 74^{\circ}\text{C}$, farblose Kristalle

NMR (CDCl_3): $\tau =$ 2,25 (AA'BB'-Quartett, 4 H)
5,17 (Singulett, 1 H)
5,20 (Singulett, 1 H)
5,90 (Singulett, 2 H)
7,56 (Singulett, 3 H)

τ = 8,22 (Singulett, 3 H)
8,33 (Singulett, 3 H)
8,77 (Singulett, 3 H)
8,87 (Dublett, J = 5 Hz, 1 H)
9,07 (Singulett, 3 H)
9,22 (Singulett, 3 H)
9,75 (Dublett, J = 5 Hz, 1 H)

IR (CCl₄): Tosylbanden bei 1185 und 1175 cm⁻¹

Massenspektrum: Molpeak bei m/e = 360

CH-Analyse: C_{ber.}: 70,00 % H_{ber.}: 7,78 %
C_{gef.}: 70,21 % H_{gef.}: 7,87 %

Ließ man das Monotosylat 54 in Chloroform stehen, so trat eine quantitative Umwandlung zum Styrol 55 ein, das an SiO₂ mit reinem Pentan gereinigt wurde.

Fp.: 54 - 56°C, farblose Kristalle

NMR (CDCl₃): τ = 4,78 (Quartett, J = 1 Hz, 1 H)
5,30 (Quartett, J = 1 Hz, 1 H)
7,80 (Singulett, 15 H)
8,07 (Triplett, J = 1 Hz, 3 H)

Massenspektrum: Molpeak bei m/e = 188

CH-Analyse: C_{ber.}: 89,29 % H_{ber.}: 10,71 %
C_{gef.}: 89,04 % H_{gef.}: 10,86 %

Darstellung des Diols 66

Zu einer Suspension von 1,00 g LiAlH₄ in Äther wurde eine Lösung von 2,36 g (10⁻² mol) Anhydrid 65 in Äther getropft und eine Stunde am Rückfluß gekocht. Es wurde mit Wasser zersetzt, die ätherische Phase abgetrennt, getrocknet und der Äther abgezogen. Es blieben 1,60 g (70% d. Th.) Diol 66 zurück.

NMR (CDCl_3): $\tau = 6,21$ (Singulett, 4 H)
6,79 (Singulett, 2 H)
8,03 (Quartett, $J = 7$ Hz, 2 H)
8,36 (Singulett, 6 H)
8,87 (Dublett, $J = 7$ Hz, 6 H)
9,07 (Singulett, 6 H)

IR (CHCl_3): OH-Bande bei 3400 cm^{-1}

2.4 Versuche zur Darstellung von 1.3.4.6.8.9-Hexamethyl- bicyclo[4.4.0]decatetraen-(2.4.7.9) (45)

Darstellung von 3.4.8.9-Tetramethyl-bicyclo[4.4.0]deca- dien-(3.8)-dicarbonsäure-(1.6)-anhydrid (69)

10,00 g ($8,75 \cdot 10^{-2}$ mol) Acetylendicarbonsäure und 20,00 g ($2,42 \cdot 10^{-1}$ mol) 2.3-Dimethylbutadien-(1.3) wurden mit 30 ml Dioxan und einer Spatelspitze Hydrochinon im Bombenrohr auf 170°C 12 Stunden lang erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die flüssige Phase von dem festen, kristallinen Rückstand abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Die vereinigten kristallinen Rückstände wurden mit Äther/Pentan umkristallisiert. Es wurden 17,00 g (75% d. Th.) Anhydrid 69 gewonnen.

Fp.: 152°C , farblose Kristalle

NMR (CDCl_3): $\tau = 7,70$ (AB-Quartett, 8 H)
8,33 (Singulett, 12 H)

IR (CCl_4): Anhydridbanden bei 1850 und 1772 cm^{-1}

CH-Analyse: $\text{C}_{\text{ber.}}$: 73,82 % $\text{H}_{\text{ber.}}$: 7,74 %
 $\text{C}_{\text{gef.}}$: 73,79 % $\text{H}_{\text{gef.}}$: 7,65 %

Darstellung des Tetrabromids 72

Zu einer Lösung von 13,00 g ($5 \cdot 10^{-2}$ mol) Anhydrid 69 in 100 ml Chloroform wurden 16,00 g ($5 \cdot 10^{-2}$ mol) Brom in 100 ml Chloroform bei 0°C zugetropft und anschließend bei Raumtemperatur bis zur Entfärbung gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen

und die zurückbleibenden Kristalle wurden aus Äther/Pentan umkristallisiert. Ausbeute 27,50 g (95% d. Th.) an Tetra-
bromid 72.

Fp.: 184 - 186°C unter Zersetzung, farblose Kristalle

NMR (CDCl₃): τ = 8,90 (Multiplett)

7,94 (Singulett)

IR (CHCl₃): Anhydridbanden bei 1850 und 1750 cm⁻¹

CH-Analyse: C_{ber.}: 33,10 % H_{ber.}: 3,45

C_{gef.}: 33,26 % H_{gef.}: 3,49

Darstellung von 3.4.8.9-Tetramethyl-bicyclo[4.4.0]decatetra-
en-(2.4.7.9)-dicarbonsäure-(1.6)-anhydrid (71)

Zu 49,00 g ($8,45 \cdot 10^{-2}$ mol) in 200 ml abs. Äther suspendiertem
Tetrabromid 72 wurde unter starkem Rühren eine Lösung von
80,00 g ($5,25 \cdot 10^{-1}$ mol) 1.5-Diaza-bicyclo[5.4.0]undecen-(5)
in 100 ml Äther bei Raumtemperatur zugetropft und an-
schließend noch 20 Stunden gerührt. Die bräunliche Suspen-
sion wurde mit Wasser versetzt, die Ätherphase abgetrennt
und diese mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die ätherische
Lösung wurde getrocknet und der Äther am Rotationsverdampfer
abgezogen. Es blieben gelb gefärbte Kristalle zurück, die
durch Chromatographie an SiO₂ mit Ä : PÄ = 1 : 2 gereinigt
wurden.

Die zuerst von der Säule eluierte Verbindung war 2.3.6.7-
Tetramethyl-naphthalin (70).

Fp.: 188 - 189°C, farblose Kristalle

NMR (CDCl₃): τ = 2,60 (Singulett, 4 H)

7,62 (Singulett, 12 H)

Massenspektrum: Molpeak bei m/e = 184

CH-Analyse: C_{ber.}: 91,25 % H_{ber.}: 8,75 %

C_{gef.}: 91,24 % H_{gef.}: 9,11 %

Die zweite Fraktion 4,00 g (18,5% d. Th.) enthielt das gewünschte Anhydrid 71.

Fp.: 117 - 119°C, farblose Kristalle

NMR (CDCl₃): τ = 4,70 (Quartett, J = 1 Hz, 4 H)
8,20 (Dublett, J = 1 Hz, 12 H)

IR (CHCl₃): Anhydridbanden bei 1842 und 1775 cm⁻¹

UV (Äthanol): $\lambda_{\max}$ = 250 nm, ϵ = 6650

Massenspektrum: Molpeak bei m/e = 256

CH-Analyse: C_{ber.}: 74,98 % H_{ber.}: 6,29 %

C_{gef.}: 74,85 % H_{gef.}: 6,18 %

Darstellung des Diesters 73

Das Anhydrid 71 wurde in Methanol suspendiert und bei Raumtemperatur eine ätherische Lösung von Diazomethan hinzugeg tropft, bis die Lösung gelb gefärbt blieb. Es wurde so lange gerührt bis alles Anhydrid in Lösung gegangen war. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Chromatographie an SiO₂ mit Ä : PÄ = 1 : 2 wurde der gewünschte Diester 73 in reiner Form erhalten (Ausbeute: 80% d. Th.).

Fp.: 140 - 141°C, farblose Kristalle

NMR (CDCl₃): τ = 4,64 (Quartett, J = 1 Hz, 4 H)
6,55 (Singulett, 6 H)
8,23 (Dublett, J = 1 Hz, 12 H)

IR (CHCl₃): Estercarbonylbande bei 1720 cm⁻¹

UV (Rigisolve): $\lambda_{\max}$ = 258 nm, ϵ = 5800

Massenspektrum: Molpeak bei m/e = 302

CH-Analyse: C_{ber.}: 71,50 % H_{ber.}: 7,33 %

C_{gef.}: 71,46 % H_{gef.}: 7,35 %

Darstellung des Diols 74

Zu 3,00 g in Äther suspendiertem LiAlH_4 wurde eine Lösung von 9,00 g ($3,5 \cdot 10^{-2}$ mol) Anhydrid 71 in 150 ml Äther zuge-
tropft, sodaß der Äther ständig am Rückfluß kochte. Das
Reaktionsgemisch wurde nach der Zugabe des Anhydrids noch
3 Stunden bei der Siedetemperatur des Äthers weitererhitzt.
Anschließend wurde mit Wasser zersetzt, die ätherische Phase
abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Die
zurückbleibenden Kristalle wurden aus Aceton umkristallisiert.
Ausbeute 8,00 g (93% d. Th.) an gewünschtem Diol 74.

Fp.: 140 - 142°C, farblose Kristalle

NMR (CD_3OD): $\tau = 4,96$ (Quartett, $J = 1$ Hz, 4 H)

6,56 (Singulett, 4 H)

8,27 (Dublett, $J = 1$ Hz, 12 H)

IR (KBr): OH-Bande bei 3220 cm^{-1}

UV (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 251 \text{ nm}$, $\epsilon = 5400$

CH-Analyse: $C_{\text{ber.}}$: 78,01 % $H_{\text{ber.}}$: 9,00 %

$C_{\text{gef.}}$: 78,00 % $H_{\text{gef.}}$: 9,15 %

Umsetzung des Diols 74 mit Tosylchlorid

Diese Reaktion erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie
die schon beschriebene Umsetzung des Diols 51 mit Tosyl-
chlorid (siehe Seite 57).

Nach der Chromatographie an SiO_2 mit reinem Pentan konnte
als einziges Produkt nur das Tetramethyl-benzotropylden 75
isoliert werden.

Fp.: 59 - 60°C, farblose Kristalle

NMR (CDCl₃): τ = 3,04 (Singulett, 1 H)

3,16 (Singulett, 1 H)

3,23 (Singulett, 1 H)

4,50 (Triplett, J = 7 Hz, mit Quartett,
J = 2 Hz, überlagert, 1 H)

7,18 (Dublett, J = 7 Hz, 2 H)

7,78 (Singulett, 6 H)

7,94 (Dublett, J = 2 Hz, 3 H)

8,20 (Singulett, 3 H)

UV (2-Methylbutan): $\lambda_{\max}$ = 275 nm, ϵ = 9500

Massenspektrum: Molpeak bei m/e = 198

CH-Analyse: C_{ber.}: 90,85 % H_{ber.}: 9,15 %

C_{gef.}: 91,08 % H_{gef.}: 9,13 %

Umsetzung des Diols 74 mit Methyl-triphenoxyphosphonium-
jodid und NaBH₃CN in HMPT

Das Diol (400 mg = $1,63 \cdot 10^{-2}$ mol) wurde mit Methyl-triphenoxyphosphoniumjodid (3,00 g = $6,5 \cdot 10^{-2}$ mol) in 5 ml HMPT eine halbe Stunde lang gerührt. Danach erfolgte die Zugabe des NaBH₃CN (780 mg = $1,30 \cdot 10^{-1}$ mol) und die Mischung wurde 3 Stunden auf 70°C erwärmt. Zersetzung mit Wasser, Ausschüteln mit reinem Pentan und Chromatographie an SiO₂ mit Pentan ergab das oben beschriebene Tetramethyl-benzotropylden 75 (200 mg = 62% d. Th.)

Darstellung von 3.4.8.9-Tetramethyl-1.6-dihydroxymethyl-
bicyclo[4.4.0]decadien-(3.8) (80)

Zu einer Suspension von 10,00 g LiAlH₄ in 100 ml Tetrahydrofuran (THF) wurde eine Lösung von 30,00 g ($1,15 \cdot 10^{-1}$ mol) Anhydrid 69 in 300 ml THF zugetropft und eine Stunde am Rückfluß gekocht. Anschließend wurde mit Wasser zersetzt, die organische Phase abgetrennt und das Lösungsmittel am

Rotationsverdampfer abgezogen. Die zurückbleibenden Kristalle wurden in Chloroform aufgenommen, getrocknet und das Lösungsmittel erneut abgezogen. Man erhielt so 25 g (86% d. Th.) des gewünschten Diols 80.

Fp.: 157°C, farblose Kristalle

NMR (CDCl₃): τ = 5,38 (Singulett, 2 H)

6,57 (Singulett, 4 H)

8,13 (Singulett, 8 H)

8,47 (Singulett, 12 H)

IR (CHCl₃): OH-Banden bei 3610 und 3320 cm⁻¹

CH-Analyse: C_{ber.}: 76,75 % H_{ber.}: 10,47 %

C_{gef.}: 76,55 % H_{gef.}: 10,29 %

Darstellung des Ditosylats 81

Zu 40,00 g ($2,10 \cdot 10^{-1}$ mol) in 100 ml Pyridin vorgelegtem Tosylchlorid wurde eine Lösung von 22,00 g ($8,70 \cdot 10^{-2}$ mol) Diol 80 in 100 ml Pyridin unter Eiskühlung hinzugetropft. Es wurde 2 Stunden bei 0°C und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Zugabe von 1500 ml Wasser wurde von dem ausfallenden Niederschlag abfiltriert und dieser mit sehr viel Wasser gewaschen. Das ausgefallene Produkt wurde in Chloroform gelöst, getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Durch fraktionierte Kristallisation aus Äther/Pentan wurden zwei Produkte erhalten, von denen das schwerer lösliche das gewünschte Ditosylat 81, das leichter lösliche der Äther 84 war. Die Ausbeute an Ditosylat betrug 30,00 g (65% d. Th.), an dem cyclischen Äther 6,00 g (30% d. Th.)

Ditosylat 81:

Fp.: 133 - 135°C, farblose Kristalle

NMR (CCl₄): τ = 2,50 (AA'BB'-Quartett, 8 H)

6,15 (Singulett, 8 H)

7,50 (Singulett, 6 H)

8,20 (Singulett, 8 H)

8,50 (Singulett, 12 H)

IR (CCl₄): Tosylat-Banden bei 1188 und 1178 cm⁻¹

CH-Analyse: C_{ber.}: 64,50 % H_{ber.}: 6,80 %

C_{gef.}: 64,46 % H_{gef.}: 6,78 %

Äther 84:

Fp.: 79 - 81°C, farblose Kristalle

NMR (CDCl₃): τ = 6,42 (Singulett, 4 H)

8,08 (AB-Quartett, 8 H)

8,43 (Singulett, 12 H)

CH-Analyse: C_{ber.}: 82,75 % H_{ber.}: 10,35 %

C_{gef.}: 82,69 % H_{gef.}: 10,51 %

Reduktion des Ditosylats 81 mit LiAlH₄

Die Reduktion des Ditosylats mit LiAlH₄ in Äther wurde analog der schon beschriebenen Vorschrift ausgeführt. Es wurde nur der Äther 84 erhalten.

Umwandlung des Ditosylats 81 in Dihalogenide

Sowohl die Reaktion des Ditosylats 81 mit NaJ in siedendem Aceton zu dem Dijodid als auch die Reaktion mit LiBr in siedendem Äthanol zum Dibromid ergab nur den Äther 84.

Umwandlung des Diols 80 in ein Dichlorid

Die Umsetzung des Diols 80 mit Thionylchlorid führte nicht zu dem gewünschten Dichlorid, sondern es entstand unter HCl-Eliminierung das Kondensationsprodukt 85, das bei Behandlung mit LiAlH_4 nur den Äther 84 lieferte.

Schwefligsäureester 85:

NMR (CDCl_3): $\tau = 6,06$ (AB-Quartett, 4 H)
7,96 (Singulett, 8 H)
8,36 (Singulett, 12 H)

Die Umsetzung des Diols 80 mit Brenzcatechylphosphormonochlorid⁵⁰⁾ ergab ebenfalls nicht das gewünschte Dichlorid, sondern den Phosphorigsäureester 86, der bei der Reduktion mit LiAlH_4 wiederum nur in den Äther 84 überging.

Diphosphorigsäureester 86:

NMR (CDCl_3): $\tau = 3,18$ (Singulett, 8 H)
6,77 (Singulett, 4 H)
8,44 (Singulett, 8 H)
8,50 (Singulett, 12 H)

Darstellung des Thioäthers 83

In einem 1 l Dreihalskolben wurden 520 g (2,2 mol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bei einer Außentemperatur von 160°C unter Vakuum bis zu einer Innentemperatur von 140°C entwässert. Bei dieser Temperatur wurden dann 30,00 g ($5,40 \cdot 10^{-2}$ mol) Ditosylat 81 und 300 ml Dimethylsulfoxyd (DMSO) zugegeben und 20 Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Erkalten wurde auf 1500 ml verdünnte Natronlauge gegossen und dreimal mit je 200 ml Äther ausgeschüttelt.

Nach dem Abtrennen und Trocknen der Ätherphase wurden die leicht gelblichen Kristalle an SiO_2 mit $\text{Ä} : \text{PÄ} = 1 : 9$ chromatographiert. Die erste Fraktion erhielt den gewünschten Thioäther 83, die zweite Fraktion den Äther 84.

Ausbeute an Thioäther 83: 9,00 g (68% d. Th.)

Ausbeute an Äther 84: 3,00 g (24% d. Th.)

Thioäther 83:

Fp.: 61 - 62°C, farblose Kristalle

NMR (CDCl_3): $\tau = 7,32$ (Singulett, 4 H)

8,00 (AB-Quartett, 8 H)

8,43 (Singulett, 12 H)

CH-Analyse: $\text{C}_{\text{ber.}}$: 77,40 % $\text{H}_{\text{ber.}}$: 9,67 %

$\text{C}_{\text{gef.}}$: 77,59 % $\text{H}_{\text{gef.}}$: 9,86 %

Darstellung von 1.3.4.6.8.9-Hexamethyl-bicyclo[4.4.0]deca-
dien-(3.8) (82)

9,00 g Thioäther 83 wurden zu einer frisch bereiteten Suspension von RANEY-Nickel in 450 ml abs. Äthanol zugegeben und 8 Stunden am Rückfluß gekocht. Anschließend wurde vom RANEY-Nickel abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Es blieben farblose Kristalle (6,00 g = 76% d. Th.) des gewünschten Kohlenwasserstoffes 82 zurück, der durch Chromatographie an SiO_2 mit reinem Pentan gereinigt wurde.

Fp.: 67 - 68°C, farblose Kristalle

NMR (CCl_4): $\tau = 8,28$ (Singulett, 8 H)

8,47 (Singulett, 12 H)

9,20 (Singulett, 6 H)

CH-Analyse: $\text{C}_{\text{ber.}}$: 88,00 % $\text{H}_{\text{ber.}}$: 12,00 %

$\text{C}_{\text{gef.}}$: 87,98 % $\text{H}_{\text{gef.}}$: 11,86 %

Bromierung des Kohlenwasserstoffes 82 und anschließende doppelte HBr-Eliminierung

In Vorversuchen ergab die Aufarbeitung der Bromierung, die in Chloroform bei -78°C durchgeführt worden war, stets ein braunes Öl. Wegen der starken HBr-Entwicklung während der Bromierung mußte deshalb von einer Isolierung des Tetra-bromids abgesehen werden. Selbst die Verwendung von Pyridiniumperbromid als schonendes Bromierungsmittels konnte die HBr-Entwicklung nicht aufheben. Die Bromierung wurde daraufhin in Pentan bei -78°C vorgenommen, wobei allerdings ebenfalls starke HBr-Nebel entstanden, und nach Beendigung der Bromzugabe wurde sofort eine Lösung von 1.5-Diaza-bicyclo-[5.4.0]undecen-(5) in Pentan zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgte wie schon beschrieben. Nach Chromatographie an SiO_2 mit reinem Pentan konnte in sehr geringer Ausbeute eine leicht gelbliche Flüssigkeit isoliert werden, der die Struktur des Kohlenwasserstoffes 87 zukommt.

2.5 Thermolyse von 3.4.8.9-Tetramethyl-bicyclo[4.4.0]deca-tetraen-(2.4.7.9)-dicarbonsäure-(1.6)-dimethylester (73)

2,50 g Diester 73 wurden 10 Minuten auf 160°C erhitzt. Chromatographie an SiO_2 mit Ä : PÄ = 1 : 2 lieferte 8 Fraktionen, von denen nur die dritte Fraktion durch nochmalige Chromatographie an SiO_2 mit Ä : PÄ = 1 : 4 in reiner Form erhalten werden konnte. Es wurden 500 mg (20% d. Th.) des isomeren Diesters 92 isoliert.

Fp.: $131 - 133^{\circ}\text{C}$, farblose Kristalle

NMR (CDCl_3): $\tau = 3,00$ (Singulett, 2 H)
6,23 (Singulett, 6 H)
6,53 (Singulett, 2 H)
8,20 (Singulett, 6 H)
8,43 (Singulett, 6 H)

IR (CHCl_3): Estercarbonylbande bei 1710 cm^{-1}

UV (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 298\text{ nm}$, $\epsilon = 17500$

Massenspektrum: Molpeak bei $m/e = 302$

CH-Analyse: $C_{\text{ber.}}: 71,50\%$ $H_{\text{ber.}}: 7,33\%$

$C_{\text{gef.}}: 71,74\%$ $H_{\text{gef.}}: 7,25\%$

Die Überführung in das Naphthalin-Derivat 97 wurde durch vierwöchiges Kochen mit Palladium auf Aktivkohle in Benzol ausgeführt.

Fp.: $214 - 217^\circ\text{C}$, farblose Kristalle

NMR (CDCl_3): $\tau = 2,66$ (Singulett, 2 H)

6,13 (Singulett, 6 H)

7,67 (Singulett, 12 H)

IR (CHCl_3): Estercarbonylbande bei 1712 cm^{-1}

UV (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 243\text{ nm}$, $\epsilon = 28000$

$\lambda_{\text{max}} = 310\text{ nm}$, $\epsilon = 5400$

Schulter bei $\lambda = 337\text{ nm}$, $\epsilon = 3000$

Massenspektrum: Molpeak bei $m/e = 300$

3.2 Darstellung der tricyclischen Ausgangsprodukte 112, 113 und 114

Darstellung von 2.3.4.5-Tetramethyl-tricyclo[4.4.0.0^{2.5}]deca-
trien-(3.7.9)-dicarbonsäure-(1.6)-dimethylester (112)

Die Darstellung des Diesters 112 erfolgte auf die gleiche Art und Weise wie die des Diesters 73. Die Ausbeute betrug 80% d. Th.

Fp.: 110°C , farblose Kristalle

NMR (CDCl_3): $\tau = 4,28$ (AA'BB'-Multiplett, 4 H)

6,43 (Singulett, 6 H)

8,41 (Singulett, 6 H)

9,02 (Singulett, 6 H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10,0; 10,1; 51,0; 55,0; 60,1; 120,1;$
124,0; 143,1 und $171,8 \text{ ppm}$

IR (KBr): Estercarbonylbande bei 1740 cm^{-1}

UV (2-MTHF): $\lambda_{\text{max}} = 264 \text{ nm}$, $\epsilon = 3800$

Massenspektrum: Molpeak bei $m/e = 302$

stärkstes Fragment bei $m/e = 108$ (Tetramethyl-cyclobutadien)

CH-Analyse: $\text{C}_{\text{ber.}}: 71,50 \%$ $\text{H}_{\text{ber.}}: 7,33 \%$

$\text{C}_{\text{gef.}}: 71,77 \%$ $\text{H}_{\text{gef.}}: 7,31 \%$

Darstellung von 2.3.4.5-Tetramethyl-1.6-dihydroxymethyl-tricyclo[4.4.0.0^{2.5}]decatrien-(3.7.9) (113)

Die Reduktion des Anhydrids 23 mit LiAlH_4 erfolgte auf die gleiche Weise wie die des Anhydrids 71. Es wurde mit einer Ausbeute von 80% d. Th. das Diol 113 erhalten.

Fp.: $174 - 175^\circ\text{C}$, farblose Kristalle

NMR (CDCl_3): $\tau = 4,34$ (AA'BB'-Multiplett, 4 H)

6,30 (AB-Quartett, 4 H)

7,30 (Singulett, 2 H)

8,40 (Singulett, 6 H)

9,10 (Singulett, 6 H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10,5; 11,5; 49,4; 57,8; 67,4; 123,8;$
128,8 und $143,6 \text{ ppm}$

IR (CHCl_3): OH-Bande bei 3400 cm^{-1}

UV (2-MTHF): $\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$, $\epsilon = 3100$

Schulter bei $\lambda = 272 \text{ nm}$, $\epsilon = 2600$

Massenspektrum: Molpeak bei $m/e = 246$

stärkstes Fragment bei $m/e = 108$ (Tetramethyl-cyclobutadien)

CH-Analyse: $\text{C}_{\text{ber.}}: 78,01 \%$ $\text{H}_{\text{ber.}}: 9,00 \%$

$\text{C}_{\text{gef.}}: 77,99 \%$ $\text{H}_{\text{gef.}}: 8,97 \%$

Darstellung von 2.3.4.5-Tetramethyl-12-oxa-tetracyclo-
[4.4.3^{1.6}0.0^{2.5}]tridecatrien-(3.7.9) (114)

Zu einer Lösung von 1,90 g (10^{-2} mol) Tosylchlorid in 30 ml Pyridin wurde eine Lösung von 2,46 g (10^{-2} mol) Diol 113 unter Eiskühlung zugegeben. Nach 20-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde wie schon beschrieben aufgearbeitet. Chromatographie an SiO_2 mit Ä : PÄ = 1 : 9 lieferte 570 mg (25% d. Th.) Äther 114.

Fp.: 124 - 125°C, farblose Kristalle

NMR (CDCl_3): τ = 4,36 (AA'BB'-Multipllett, 4 H)

6,37 (AB-Quartett, 4 H)

8,37 (Singulett, 6 H)

9,17 (Singulett, 6 H)

UV (Rigisolve): λ_{max} = 262,5 nm, ϵ = 3700

Massenspektrum: Molpeak bei m/e = 228

stärkstes Fragment bei m/e = 108 (Tetramethyl-cyclobutadien)

CH-Analyse: $C_{\text{ber.}}$: 84,16 % $H_{\text{ber.}}$: 8,83 %

$C_{\text{gef.}}$: 84,11 % $H_{\text{gef.}}$: 8,79 %

Darstellung des Dien-Anhydrides 109

16,00 g ($9 \cdot 10^{-2}$ mol) 2.3-Dimethyl-1.4-dihydrophthalsäureanhydrid 108 wurden in Gegenwart von 130,00 g Quecksilber mit 32,00 g ($9 \cdot 10^{-2}$ mol) 3.4-Dijodo-1.2.3.4-Tetramethylcyclobuten-(1) 105 in Benzol zwei Tage stark geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren von dem ausgefallenen Niederschlag und Abziehen des Lösungsmittels wurde der rot-schwarz gefärbte Rückstand an SiO_2 mit Ä : PÄ = 1 : 1 chromatographiert. Es wurden 14,00 g (54,5% d. Th.) an tricyclischem Dien-Anhydrid 109 gewonnen.

Fp.: 174 - 176°C, farblose Kristalle

NMR (CDCl₃): τ = 7,70 (Singulett, 4 H)
8,23 (Singulett, 6 H)
8,47 (Singulett, 6 H)
9,03 (Singulett, 6 H)

IR (CHCl₃): Anhydridbanden bei 1850 und 1770 cm⁻¹

CH-Analyse: C_{ber.}: 75,49 % H_{ber.}: 7,74 %
C_{gef.}: 75,53 % H_{gef.}: 7,84 %

Bromierung von 2.3.4.5.8.9-Hexamethyl-tricyclo[4.4.0.0^{2.5}]-
decadien-(3.8)-dicarbonsäure-(1.6)-anhydrid (109)

In Gegenwart von Kaliumcarbonat wurde zu einer Lösung von 5,72 g ($2 \cdot 10^{-2}$ mol) tricyclischem Dien-Anhydrid 109 in Chloroform bei 0°C eine Lösung von 3,20 g ($2 \cdot 10^{-2}$ mol) Brom in Chloroform langsam zugetropft und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieben rein weiße Kristalle des gewünschten Dibromids 110 zurück.

NMR (CDCl₃): τ = 7,22 (Singulett, 4 H)
7,95 (Singulett, 3 H)
7,98 (Singulett, 3 H)
8,47 (Singulett, 6 H)
8,65 (Singulett, 3 H)
8,73 (Singulett, 3 H)

HBr-Eliminierung zum tricyclischen Trien 115

Die Eliminierung wurde wie schon bei der Darstellung des bicyclischen Anhydrids 71 beschrieben durchgeführt. Nach 20-stündigem Rühren bei der Siedetemperatur des Äthers und Aufarbeiten mit verdünnter Salzsäure statt mit Wasser wurde neben dem gewünschten Anhydrid 115 das isomere Anhydrid 117, bei dem eine Doppelbindung in die exocyclische Position gewandert war, isoliert.

Eliminierung in siedendem Äther über 72 Stunden und Aufarbeitung ohne Säure führte zu dem gewünschten Anhydrid 115 als einzigem Produkt (Ausbeute 30% d. Th.).

Fp.: 129 - 131°C, farblose Kristalle

NMR (CDCl₃): τ = 4,56 (Singulett, 2 H)

8,10 (Singulett, 6 H)

8,42 (Singulett, 6 H)

8,95 (Singulett, 6 H)

IR (CHCl₃): Anhydridbanden bei 1850 und 1770 cm⁻¹

UV (Äthanol): $\lambda_{\max}$ = 250 nm, ϵ = 4650

$\lambda_{\max}$ = 285 nm, ϵ = 1520

CH-Analyse: C_{ber.}: 76,03 % H_{ber.}: 7,09 %

C_{gef.}: 76,45 % H_{gef.}: 7,14 %

Anhydrid 117:

NMR (CDCl₃): τ = 3,13 (Singulett, 1 H)

4,51 (Singulett, 1 H)

4,65 (Singulett, 1 H)

7,50 (Dublett, J = 10 Hz, 2 H)

8,40 (Singulett, 6 H)

8,77 (Singulett, 3 H)

9,00 (Singulett, 3 H)

9,24 (Singulett, 3 H)

Darstellung von 2.3.4.5.7.8.9.10-Octamethyl-tricyclo-
[4.4.0.0^{2.5}]decadien-(3.8)-dicarbonsäure-(1.6)-anhydrid (111)

Die Darstellung des Anhydrids 111 erfolgte auf die gleiche Art und Weise wie die von Anhydrid 109. Es wurden 5,00 g (2,42 · 10⁻² mol) 1.2.3.4-Tetramthyl-1.4-dihydrophthalsäureanhydrid 48, 12,00 g (3,4 · 10⁻² mol) Dijodid 105 und 60,00 g Quecksilber eingesetzt. Nach Chromatographie an SiO₂ mit Ä : PÄ = 1 : 1 betrug die Ausbeute an dem gewünschten tricyclischen Anhydrid 111 5,00g (66% d. Th.)

Fp.: 173 - 174°C, farblose Kristalle

NMR (CDCl₃): τ = 7,58 (Quartett, J = 7 Hz, 2 H)
8,23 (Singulett, 6 H)
8,50 (Singulett, 6 H)
8,90 (Dublett, J = 7 Hz, 6 H)
9,03 (Singulett, 6 H)

IR (CHCl₃): Anhydridbanden bei 1850 und 1770 cm⁻¹

CH-Analyse: C_{ber.}: 76,40 % H_{ber.}: 8,34 %
C_{gef.}: 76,47 % H_{gef.}: 8,18 %

Bromierung und HBr-Eliminierung ausgehend von Anhydrid 111

Da bei der Bromierung in Chloroform starke HBr-Nebel entwichen, wurde das Dibromid nicht isoliert. Die Bromierung wurde deshalb in Pentan bei -78°C durchgeführt und nach Beendigung der Bromzugabe sofort die Base hinzugegeben. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie schon beschrieben. Aus einem Ansatz von 5,00 g Dien 111 entstanden nach Chromatographie an SiO₂ mit Ä : PÄ = 1 : 1 3,00 g (60% d. Th.) 2.3.4.5.7.8.10-Heptamethyl-9-exomethylen-tricyclo[4.4.0.0^{2.5}]-decadien-(3.7)-dicarbonsäure-(1.6)-anhydrid 118.

Fp.: 125 - 127°C, farblose Kristalle

NMR (CDCl₃): τ = 4,37 (Singulett, 1 H)
6,70 (Singulett, 1 H)
7,33 (Quartett, J = 6 Hz, 1 H)
7,66 (Singulett, 3 H)
8,43 (Singulett, 6 H)
8,92 (Singulett, 3 H)
9,02 (Singulett, 3 H)
9,28 (Singulett, 3 H)
9,34 (Dublett, J = 6 Hz, 3 H)

IR (CHCl₃): Anhydridbanden bei 1840 und 1770 cm⁻¹

UV (Äthanol): λ_{max} = 281 nm, ϵ = 13800

Massenspektrum: Molpeak bei m/e = 312

CH-Analyse: C_{ber.}: 76,89 % H_{ber.}: 7,74 %
 C_{gef.}: 76,60 % H_{gef.}: 7,61 %

3.3.1 Thermolyse von 2.3.4.5-Tetramethyl-tricyclo[4.4.0.0^{2.5}]-
decatrien-(3.7.9)-dicarbonsäure-(1.6)-anhydrid (23)

1,20 g Anhydrid 23 wurden 15 Minuten auf 115°C erhitzt.
Chromatographie an SiO₂ erfolgte mit Ä : PÄ = 1 : 4.

Als erste Fraktion wurde der LOUISSche Kohlenwasserstoff 37
(415 mg = 79% Anteil an der Spaltung) isoliert.

Die zweite Fraktion (100 mg = 11,2% Anteil) enthielt den
Polycyclus 119.

Fp.: 231 - 232°C, farblose Kristalle

NMR (CDCl₃): τ = 3,94 (Multiplett, 2 H)
 7,25 (Multiplett, 2 H)
 8,50 (Singulett, 6 H)
 8,68 (Singulett, 6 H)
 8,92 (Singulett, 12 H)

NMR (d₆-Benzol): siehe Abbildung im Spektrenteil

IR (CHCl₃): Anhydridbanden bei 1845 und 1765 cm⁻¹

Massenspektrum: Molpeak bei m/e = 364

CH-Analyse: C_{ber.}: 79,09 % H_{ber.}: 7,74 %
 C_{gef.}: 78,90 % H_{gef.}: 7,51 %

Die dritte Fraktion (50 mg = 5,6% Anteil) enthielt den Poly-
cyclus 120, der durch nochmalige Chromatographie an SiO₂ mit
Ä : PÄ = 1 : 50 gereinigt wurde.

Fp.: 231 - 232°C, farblose Kristalle

NMR (CCl₄): τ = 4,17 (Multiplett, 2 H)
7,47 (Multiplett, 2 H)
8,45 (Singulett, 6 H)
8,60 (Singulett, 6 H)
8,88 (Singulett, 3 H)
8,93 (Singulett, 3 H)
9,00 (Singulett, 3 H)
9,05 (Singulett, 3 H)

NMR (d₆-Benzol): siehe Abbildung im Spektrenteil
IR (CHCl₃): Anhydridbanden bei 1860 und 1770 cm⁻¹

CH-Analyse: C_{ber.}: 79,09 % H_{ber.}: 7,74 %
C_{gef.}: 79,13 % H_{gef.}: 7,58 %

Der vierten Fraktion (50 mg = 4,1% Anteil) kommt die Struktur 121 oder 122 zu.

Fp.: 169 - 170°C, farblose Kristalle

NMR (CDCl₃): τ = 2,28 (Multiplett, 4 H)
4,80 (Singulett, 1 H)
4,95 (Singulett, 1 H)
7,60 (verbreitertes Singulett, 1 H)
8,20 (verbreitertes Singulett, 3 H)
8,37 (verbreitertes Singulett, 3 H)
8,51 (Singulett, 3 H)

IR (CHCl₃): OH-Banden bei 3580 und 3370 cm⁻¹
Carbonylbande bei 1710 cm⁻¹

UV (Äthanol): $\lambda_{\max}$ = 231 nm, ϵ = 24000
 $\lambda_{\max}$ = 282 nm, ϵ = 2100
 $\lambda_{\max}$ = 290 nm, ϵ = 2000

Massenspektrum: Molpeak bei m/e = 256

CH-Analyse: C_{ber.}: 74,98 % H_{ber.}: 6,29 %
C_{gef.}: 74,86 % H_{gef.}: 6,11 %

Die fünfte Verbindung bestand aus Phthalsäureanhydrid (25)

Hydrierung der Verbindung 121

50 mg der Verbindung 121 wurden in Essigsäureäthylester in Gegenwart von Palladium auf Aktivkohle (10% Pd) hydriert. Es wurde die molare Menge Wasserstoff aufgenommen. Chromatographie an SiO_2 mit Ä : PÄ = 1 : 50 ergab die hydrierte Verbindung 129, farblose Kristalle.

NMR (CDCl_3): Es erscheinen keine Signale für olefinische Protonen.

IR (CHCl_3): OH-Banden bei 3580 und 3380 cm^{-1}
Carbonylbande bei 1710 cm^{-1}

3.3.2 Thermolyse von 2.3.4.5-Tetramethyl-tricyclo[4.4.0.0^{2.5}]- decatrien-(3.7.9)-dicarbonsäure-(1.6)-dimethylester (112)

2,80 g Diester 112 wurden 10 Minuten auf 120°C erhitzt. Chromatographie an SiO_2 mit Ä : PÄ = 1 : 3 ergab vier Fraktionen.

Die erste Fraktion bestand aus dem LOUISschen Kohlenwasserstoff 37 (250 mg = 40% Anteil an der Spaltung).

Die zweite Fraktion (1,00 g = 57% Anteil) lieferte die Verbindung 131, die beim Erhitzen auf 110°C Phthalsäuredimethylester abspaltete.

Fp.: 100 - 101°C, farblose Kristalle

NMR (CDCl_3): τ = 3,16 (Triplett, J = 3 Hz, 1 H)
4,20 (Dublett, J = 1 Hz, 2 H)
5,75 (Singulett, 1 H)
5,88 (Singulett, 1 H)

τ = 6,37 (Singulett, 3 H)
6,40 (Singulett, 3 H)
7,16 (mit J = 1 Hz überlagertes Dublett,
 J = 3 Hz, 2 H)
8,27 (Quartett, J = 1 Hz, 3 H)
8,53 (Singulett, 9 H)

NMR (d_6 -Benzol): siehe Abbildung im Spektrenteil

IR (CCl_4): Estercarbonylbanden bei 1740 und 1720 cm^{-1}

UV (2-Methylbutan): λ_{max} = 235 nm, ϵ = 10300

Massenspektrum: der intensivste Peak liegt bei m/e = 107
(Trimethyl-methylencyclobuten)

CH-Analyse: $C_{ber.}$: 71,50 % $H_{ber.}$: 7,33 %
 $C_{gef.}$: 71,22 % $H_{gef.}$: 7,26 %

Die dritte Fraktion (60 mg = 3% Anteil) enthielt das
Bicyclobutan-Derivat 132.

Fp.: 96 - 98°C, farblose Kristalle

NMR ($CDCl_3$): τ = 4,26 (Singulett, 4 H)

6,50 (Singulett, 6 H)

8,60 (Singulett, 3 H)

8,87 (Singulett, 3 H)

8,90 (Singulett, 6 H)

IR (KBr): Estercarbonylbande bei 1740 - 1730 cm^{-1}

UV (Rigisolve): λ_{max} = 258 nm, ϵ = 4700

Schulter bei λ = 267 nm, ϵ = 4350

Massenspektrum: Molpeak bei m/e = 302

stärkstes Fragment bei m/e = 108 (Tetra-
methyl-tetrahedran)

CH-Analyse: $C_{ber.}$: 71,50 % $H_{ber.}$: 7,33 %
 $C_{gef.}$: 71,30 % $H_{gef.}$: 7,42 %

Die vierte Fraktion bestand aus Phthalsäuredimethylester (130).

3.6.2 Raumtemperatur-Belichtungen

Die fünf Verbindungen 23 und 112 - 115 wurden in d_8 -Dioxan gelöst und in Quarz-NMR-Röhrchen mit zwei Hg-Niederdruck-Spirallampen belichtet. Nach jeweils 5 Minuten wurde zur Verfolgung des Umsatzes ein Spektrum aufgenommen. Nach 15 Minuten war bereits bei allen Substanzen eine vollständige Spaltung des Ausgangsproduktes erreicht. Die entstandenen Kohlenwasserstoffe wurden mit Hilfe von NMR-Spektren-Vergleich und dünn-schicht-chromatographischen R_f -Werten identifiziert.

Für die sensibilisierte Belichtung wurden die Verbindungen 23 und 112 - 114 in d_6 -Aceton gelöst und im NMR-Röhrchen mit einer Hg-Hochdrucklampe (Solidex-Filter) belichtet. Die Isolierung und Identifizierung der entstandenen Kohlenwasserstoffe wurde wie bei der unsensibilisierten Belichtung durchgeführt.

3.6.3 Tieftemperatur-Belichtungen

Die Verbindungen 23 und 112 - 114 wurden als 10^{-2} molare Lösungen in 2 Methyl-tetrahydrofuran (2-MTHF) in dünnwandigen Quarzröhrchen ($\emptyset = 2$ mm) in einem Quarz-Dewar auf -196°C abgekühlt, wobei die Lösung zu einem harten Glas erstarrte, und mit zwei 100 W-Hg-Niederdruck-Lampen eine Stunde belichtet. Dabei färbte sich bei dem Anhydrid 23 die Matrix rot, bei dem Diester 112 gelb und bei dem Diol 113 und dem Äther 114 trat eine schwache Gelbfärbung auf. Nach Beendigung der Belichtung verschwand beim Auftauen der Matrices sowohl die rote wie auch die gelbe Farbe bei den Verbindungen 23 und 112, während bei den beiden anderen Substanzen die gelbliche Färbung bestehen blieb. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und dünn-schicht-chromatographischer Trennung mit $\lambda : \mu\lambda = 1 : 1$ wurde in allen Fällen nur der LOUISsche Kohlenwasserstoff 37 und die aromatischen Partnermoleküle 25, 130, 142 und 104 gefunden.

3.6.4 UV-spektroskopische Messungen

Für die UV-spektroskopischen Messungen wurde ein spezieller Dewar benutzt, der es gestattete, die UV-Quarz-Küvette auf -196°C abzukühlen. Auf diese Art und Weise konnte die Belichtung bei -196°C UV-spektroskopisch verfolgt werden.

Als Lösungsmittel diente bei dem Anhydrid 115 ein Gemisch aus Äther : Rigisolve = 1 : 1, bei dem Diester 112 reines Rigisolve oder ein Gemisch aus Äther : Isopentan : Alkohol (EPA) = 1 : 1 : 3, bei dem Diol 113 reines 2-MTHF oder EPA = 1 : 2 : 3 und bei dem Äther 114 reines Rigisolve oder 2-MTHF.

E) Literaturverzeichnis

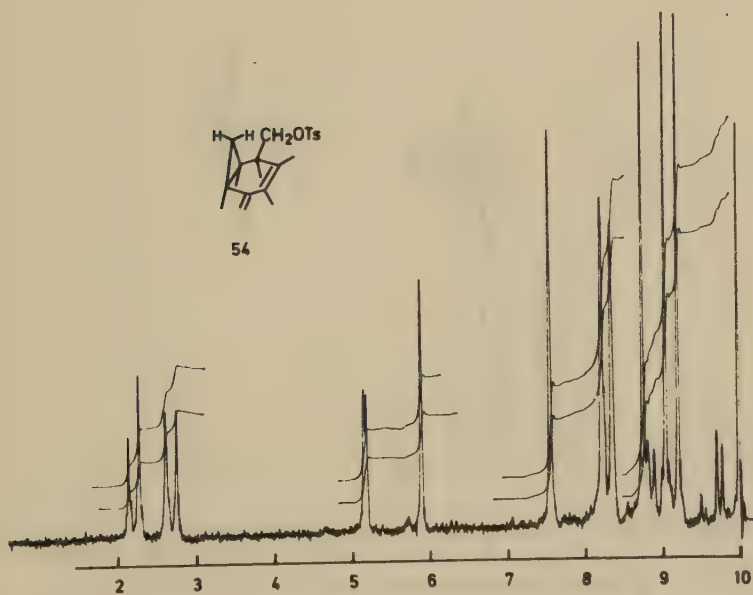
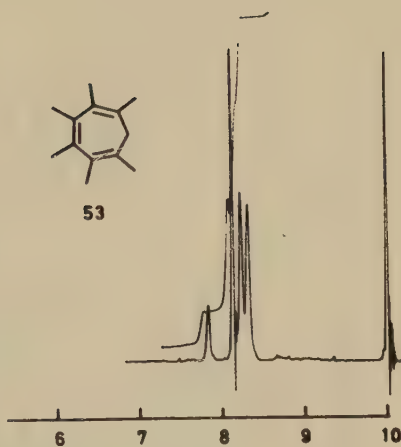
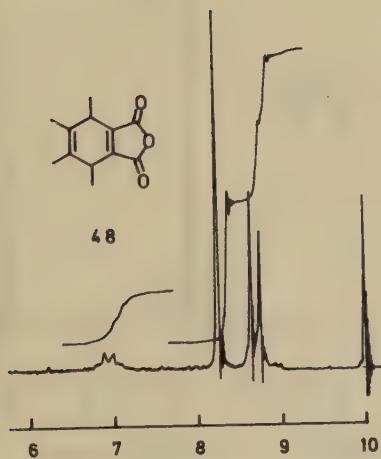
- 1) M. AVRAM, E. SLIAM und C. D. NENITZESCU
Liebigs Ann. Chem. 636, 184 (1960)
- 2) A. T. BALABAN
Rev. Roum. Chim. 11, 1097 (1966)
- 3) L. T. SCOTT und M. JONES, Jr.
Chem. Rev. 72, 181 (1966)
D. BOSSE und A. DE MEIJERE
Angew. Chem. 86, 706 (1974)
- 4) W. REPPE, O. SCHLICHTING und H. MEISTER
Liebigs Ann. Chem. 560, 93 (1948)
- 5) L. E. CRAIG und C. E. LARRABEE
J. Amer. Chem. Soc. 73, 1191 (1951)
A. C. COPE und S. W. FENTON
J. Amer. Chem. Soc. 73, 1191 (1951)
N. HAGIHARA
J. Chem. Soc. Jap. 73, 323 (1953)
- 6) E. E. VAN TAMELEN und B. PAPPAS
J. Amer. Chem. Soc. 85, 3296 (1963)
- 7) S. MASAMUNE und R. T. SEIDNER
Chem. Commun. 1969, 542
S. MASAMUNE, K. HOJO, K. HOJO, G. BIGAM und D. L. RABEN-
STEIN
J. Amer. Chem. Soc. 93, 4966 (1971)
- 8) E. E. VAN TAMELEN und T. L. BURKOTH
J. Amer. Chem. Soc. 89, 151 (1967)
E. E. VAN TAMELEN und B. PAPPAS
J. Amer. Chem. Soc. 93, 6111 (1971)
E. E. VAN TAMELEN, T. L. BURKOTH und R. H. GREELEY
J. Amer. Chem. Soc. 93, 6120 (1971)
- 9) W. v. DOERING und J. W. ROSENTHAL
J. Amer. Chem. Soc. 88, 2078 (1966)
- 10) G. MAIER
Valenzisomerisierungen, Verlag Chemie, Weinheim 1971

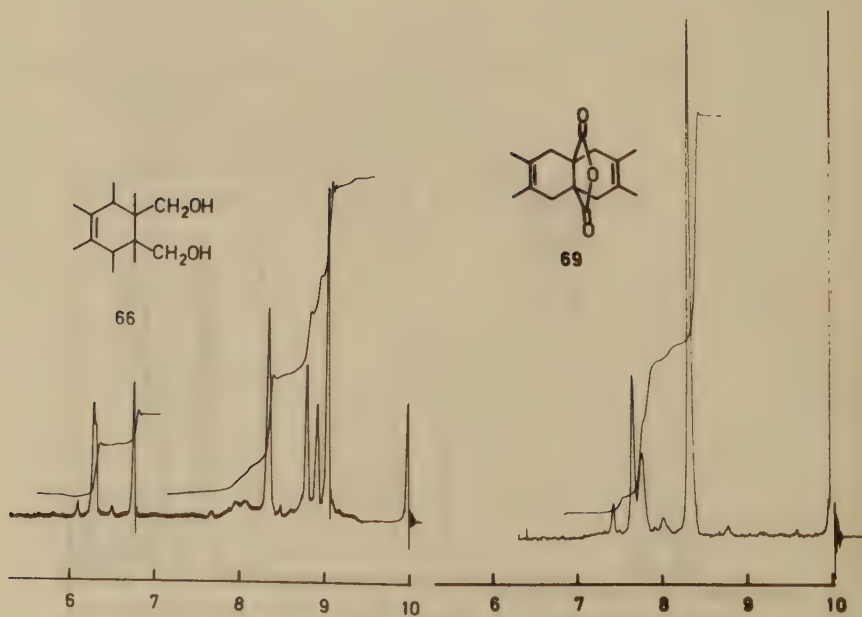
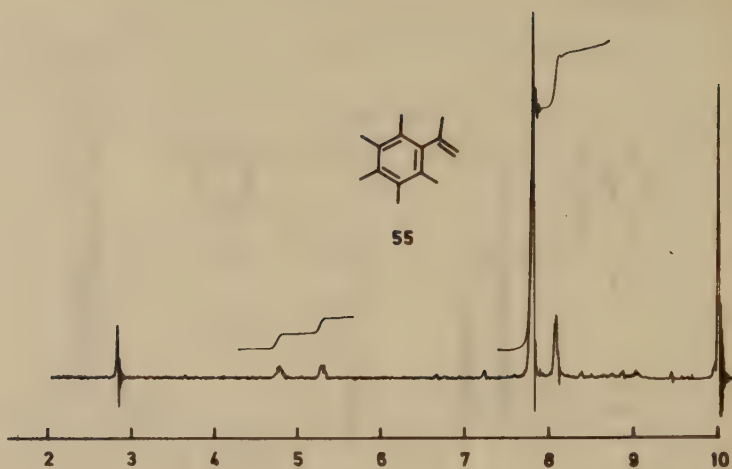
- 11) M. SCHNEIDER
Dissertation, Universität Marburg, 1972
- 12) C. HAACKE
Diplomarbeit, Universität Marburg, 1973
- 13) M. SCHLOSSER
J. Organometall. Chem. 8, 9 (1967)
- 14) K. FINDEISEN, K. WAGNER und H. HOLTSCHMID
Synthesis 1972, 599
Wir danken an dieser Stelle der Farbenfabrik BAYER für
die freundliche Überlassung von TMI.
- 15) W. TRIESEL
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1961
- 16) P. S. BAILEY, S. S. BATH, W. F. THOMSEN, H. H. NELSON
und E. E. KAWAS
J. Org. Chem. 21, 297 (1956)
- 17) G. MAIER und M. SCHNEIDER
Angew. Chem. 83, 885 (1971)
- 18) G. KREILING
Dissertation, Universität Marburg, 1975
- 19) E. VOGEL, W. MECKEL und W. GRIMME
Angew. Chem. 76, 786 (1964)
- 20) R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN
Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie,
Weinheim 1970
- 21) W. R. ROTH und J. KÖNIG
Liebigs Ann. Chem. 699, 24 (1966)
- 22) J. W. DE HAAN und H. KLOSTERZIEL
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 298 (1968)
- 23) M. R. WILLCOTT, III und I. M. RATHBURN, III
J. Amer. Chem. Soc. 96, 938 (1974)
- 24) K. ALDER und K. H. BACKENDORFF
Chem. Ber. 71, 2199 (1938)
- 25) R. CRIEGEE, H. KRISTINSSON, D. SEEBACH und F. ZANKER
Chem. Ber. 98, 2331 (1965)

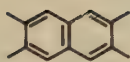
- 26) H. KNOCHE
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1965
- 27) E. MÜLLER und H. KESSLER
Tetrahedron Letters 1968, 3037
- 28) D. J. CRAM, A. LANGEMANN, J. ALLINGER und K. R. KOPECKY
J. Amer. Chem. Soc. 81, 5740 (1959)
- 29) J. A. BERSON und M. R. WILLCOTT, III
J. Amer. Chem. Soc. 88, 2494 (1966)
- 30) M. SCHLOSSER
in Houben-Weyl, Band V/Ib, S. 160 (1972)
- 31) R. O. HUTCHINS, B. E. MORGANOFF und C. A. MILEWSKI
Chem. Commun. 1971, 1097
- 32) E. CIGANEK
J. Amer. Chem. Soc. 87, 652 (1965)
- 33) E. VOGEL
Chimia 22, 21 (1968)
E. VOGEL
Chem. Soc.: Special Publ. Nr. 21, 113 (1967)
- 34) A. C. COPE und J. E. ENGELHART
J. Org. Chem. 34, 3199 (1969)
W. A. BONNER und R. A. GRIMM
in Org. Sulphur Comp. Vol 2, 35 (1966)
- 35) W. MECKEL
Dissertation, Universität Köln, 1965
- 36) E. VEDEJS
Chem. Commun. 1971, 536
- 37) S. MASAMUNE, C. G. CHIN, K. HOJO und R. T. SEIDNER
J. Amer. Chem. Soc. 89, 4804 (1967)
H. H. WESTBERG, E. N. CAIN und S. MASAMUNE
J. Amer. Chem. Soc. 91, 7512 (1969)
- 38) E. L. ALLRED und B. R. BECK
J. Amer. Chem. Soc. 95, 2393 (1973)
- 39) A. C. COPE, A. C. HAVEN, F. L. RAMP und E. R. TRUMBULL
J. Amer. Chem. Soc. 74, 4867 (1952)

- 40) F. A. COTTON und G. DEGANELLO
J. Amer. Chem. Soc. 95, 397 (1973)
- 41) S. MASAMUNE, M. SUDA, H. ONA und L. M. LEICHTER
Chem. Commun. 1972, 1268
- 42) Für die Aufnahmen der ^{13}C -NMR-Spektren sind wir Herrn
Prof. Dr. H. Günther zum Dank verpflichtet.
- 43) E. VOGEL
Angew. Chem. 74, 829 (1962)
- 44) Versuch von W. Sauer im Rahmen seiner Diplomarbeit,
unveröffentlicht
- 45) H. D. MARTIN und M. HEKMANN
Chimia 28, 121 (1974)
- 46) G. MAIER
Angew. Chem. 86, 491 (1974)
- 47) G. MAIER und U. MENDE
Angew. Chem. 80, 532 (1968)
- 48) G. LAUER, C. MÜLLER, K.-W. SCHULTE, A. SCHWEIG und
A. KREBS
Angew. Chem. 86, 597 (1974)
- 49) N. L. ALLINGER, C. CEILARDEAU und L. W. CHOW
Tetrahedron 24, 2401 (1968)
N. L. ALLINGER und J. C. TAI
Theor. Chim. Acta 12, 29 (1968)
- 50) L. ANSCHÜTZ, W. BROEKER und A. OHNHEISER
Chem. Ber. 77, 439 (1944)

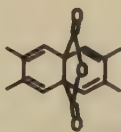
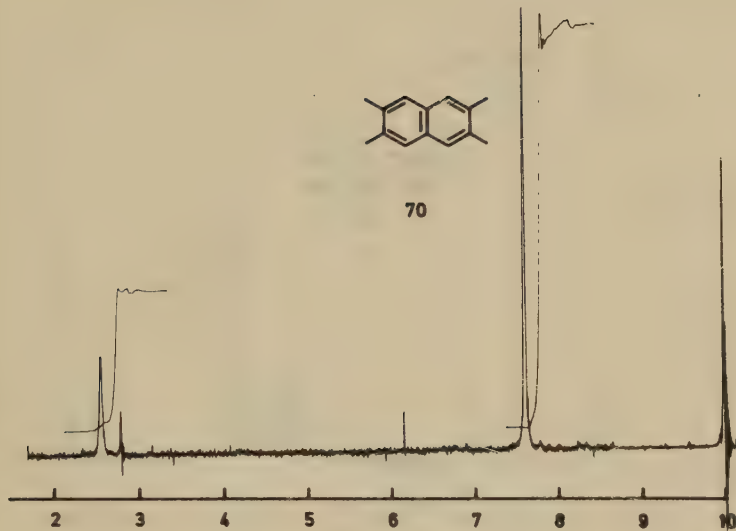
F) Spektren



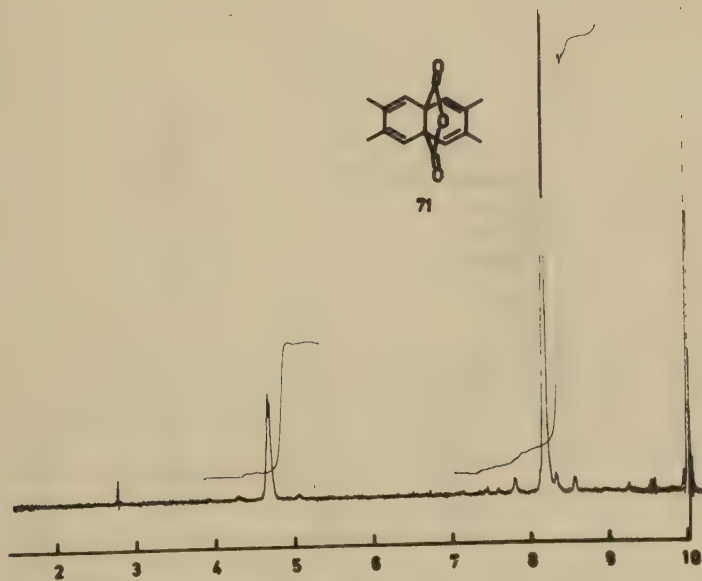


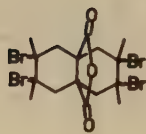


70

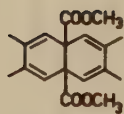
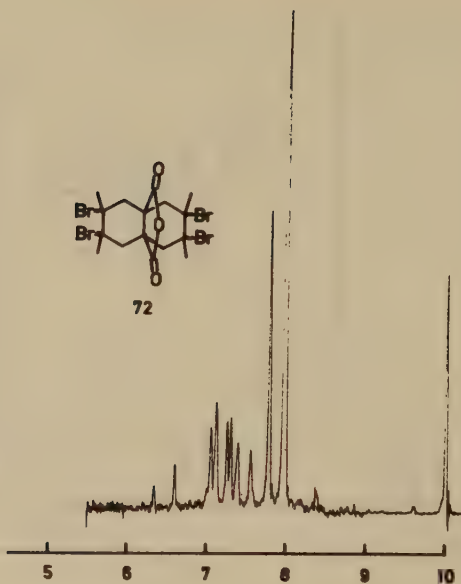


71

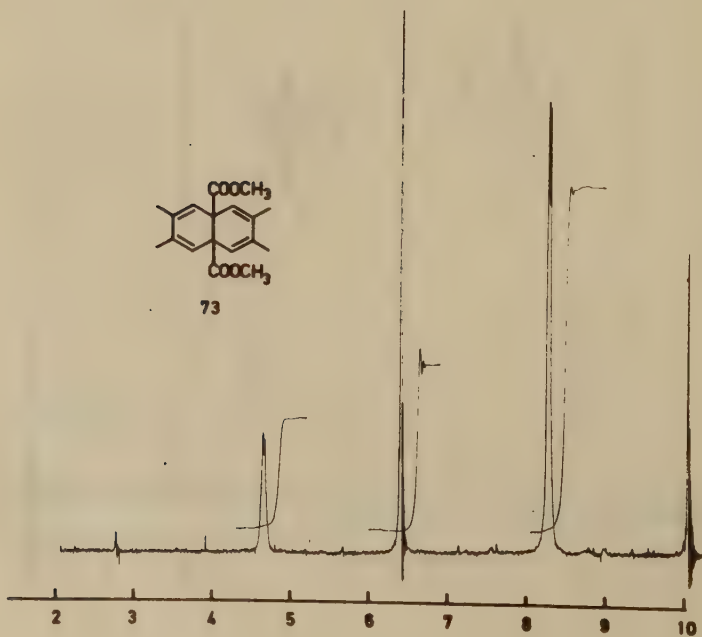


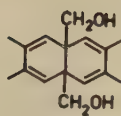


72

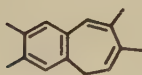
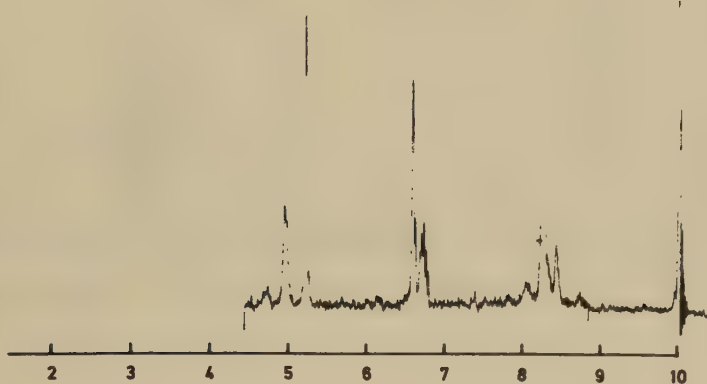


73

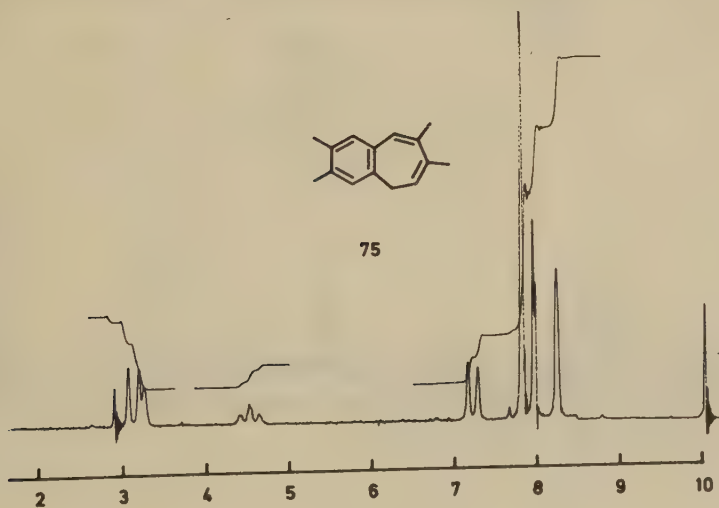


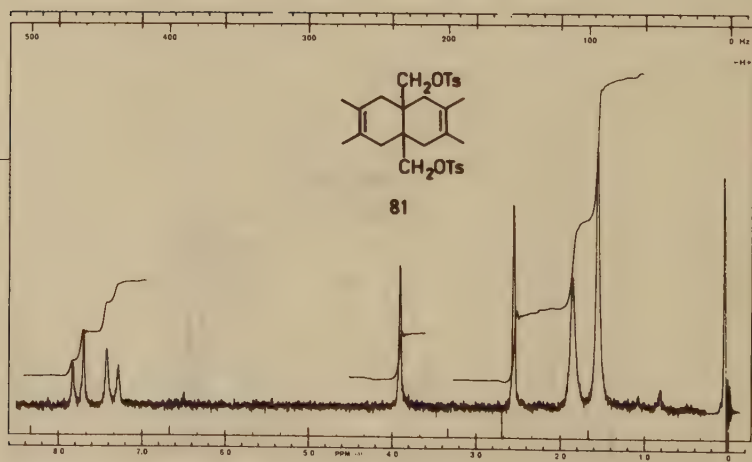
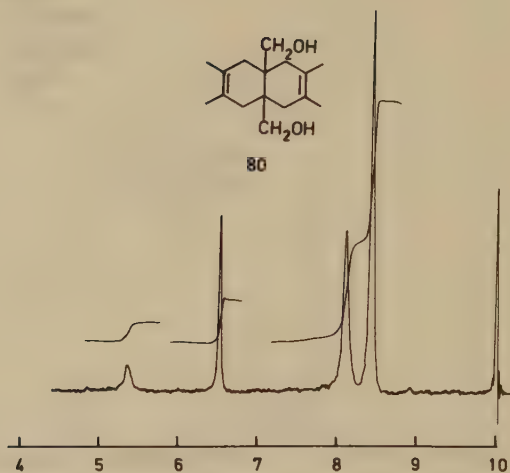


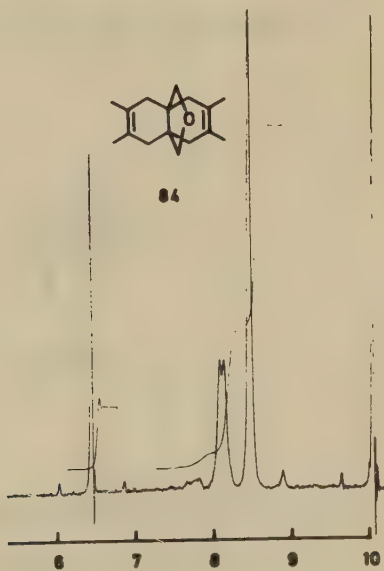
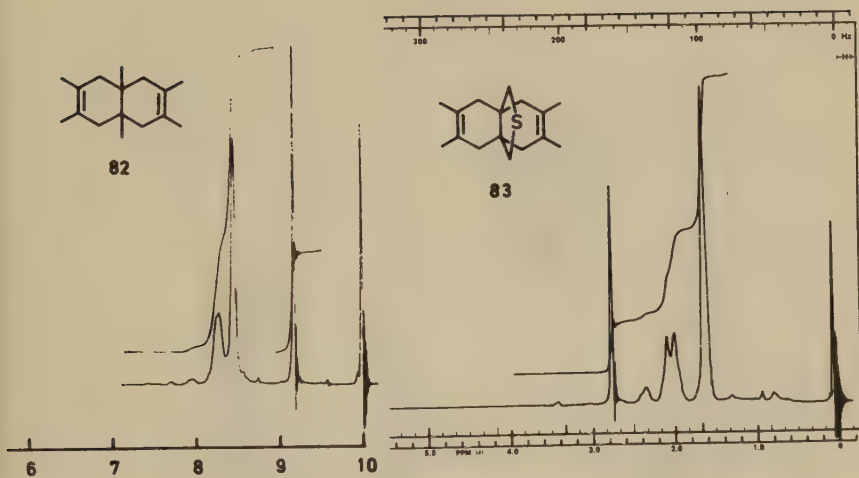
74

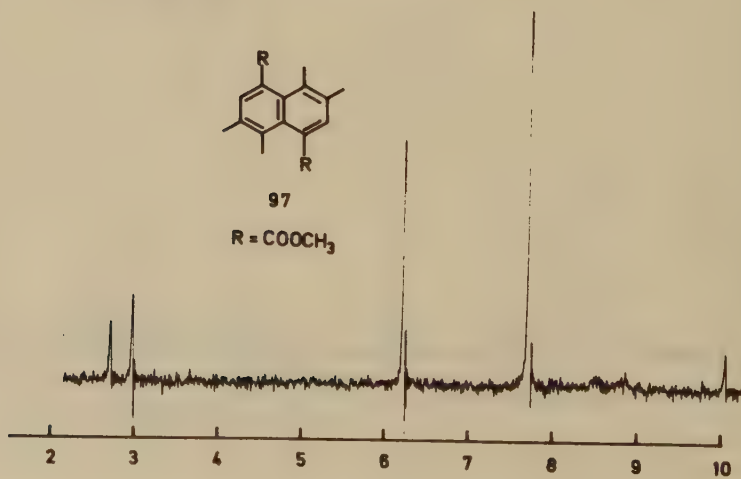
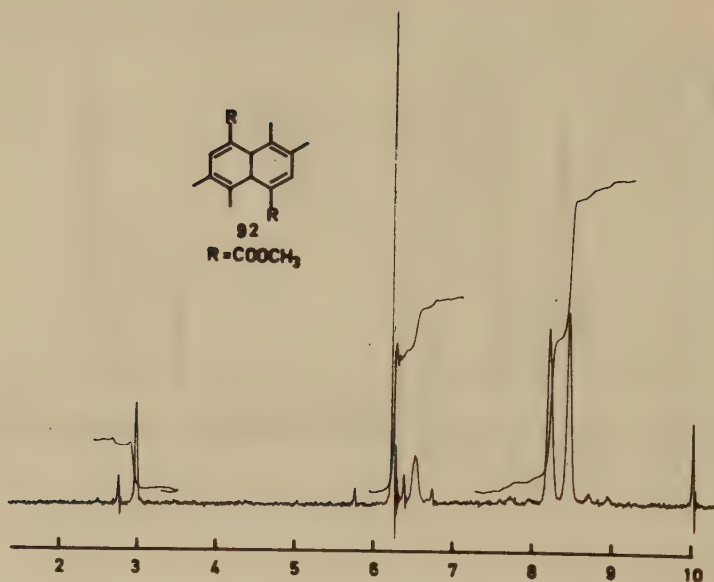


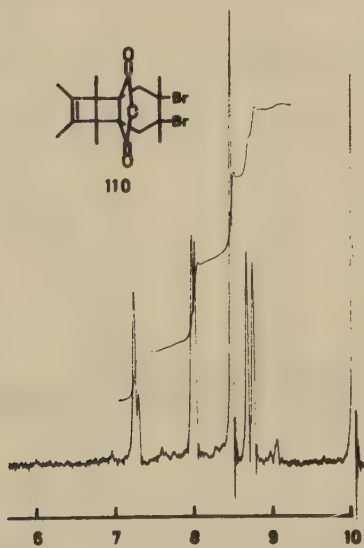
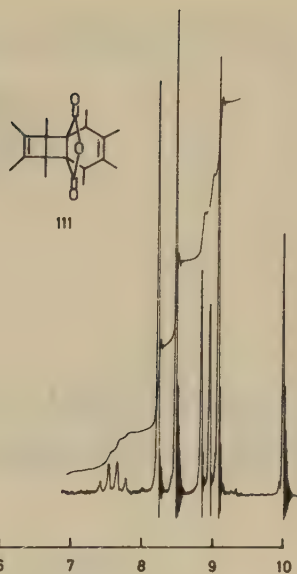
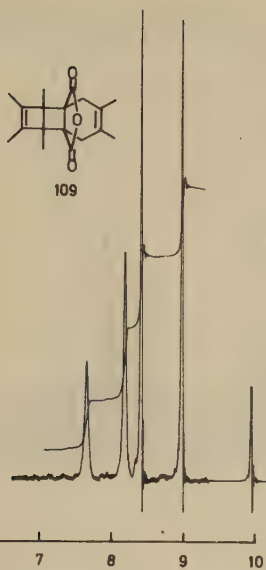
75

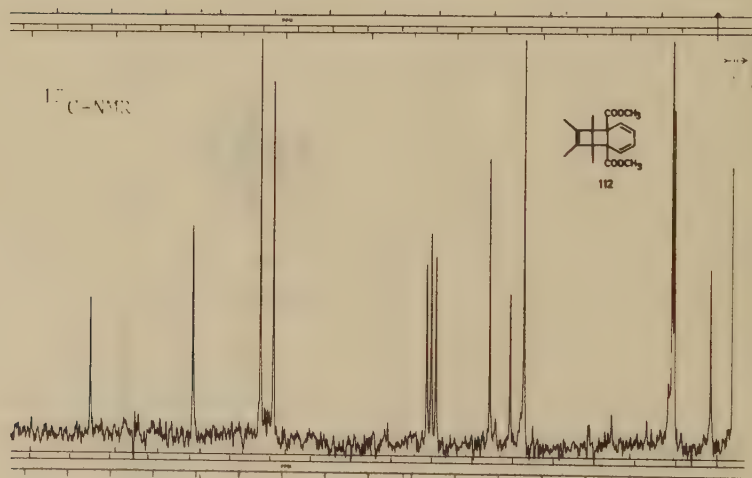
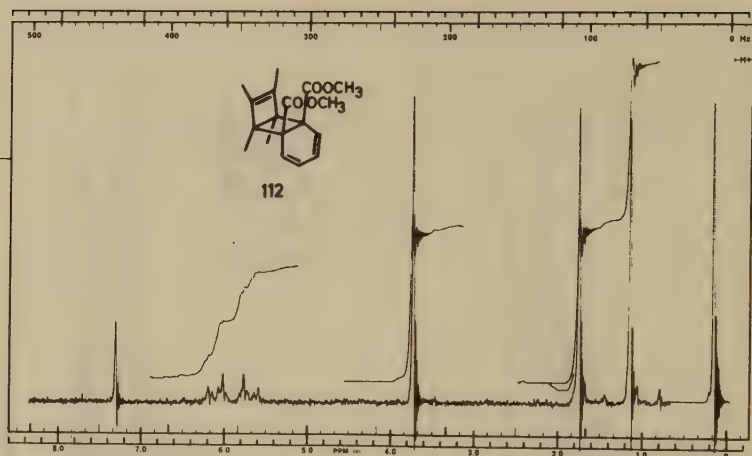


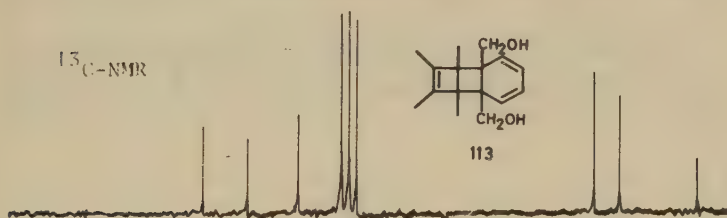
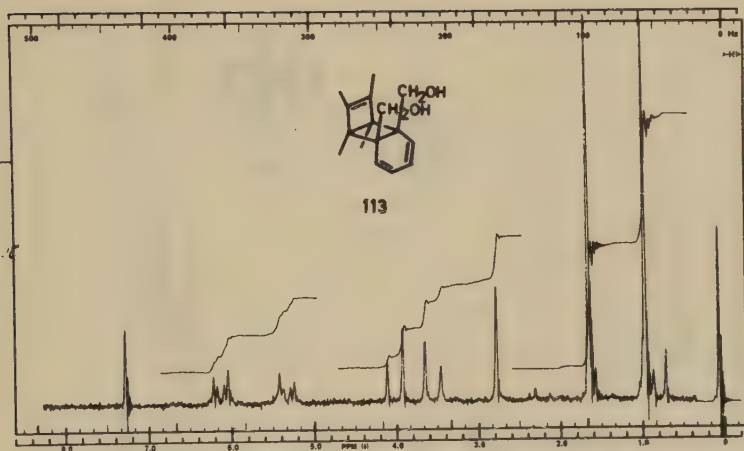


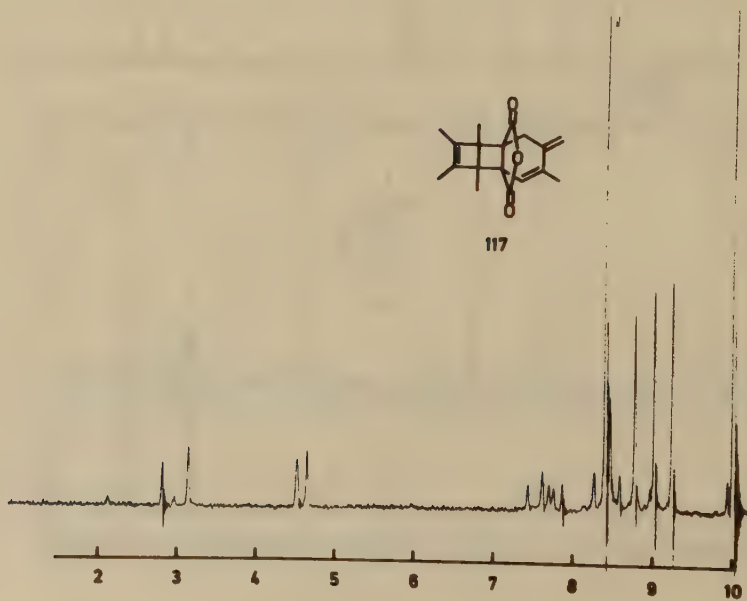
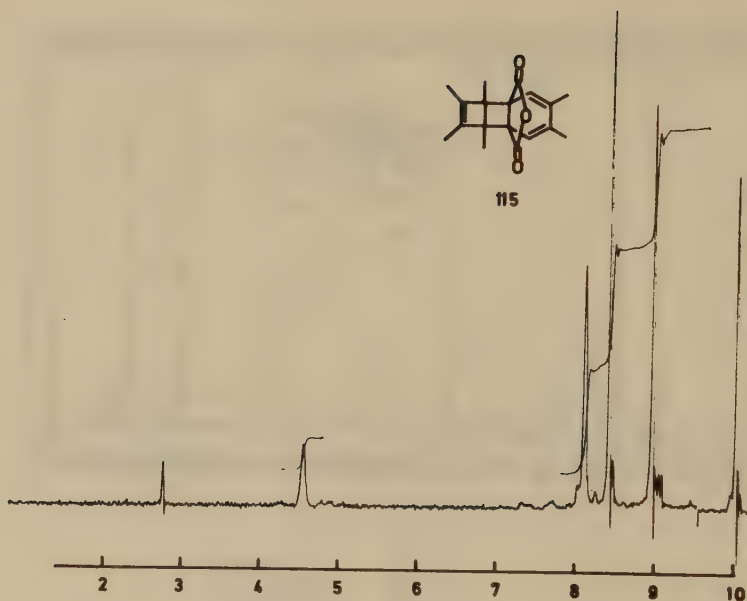


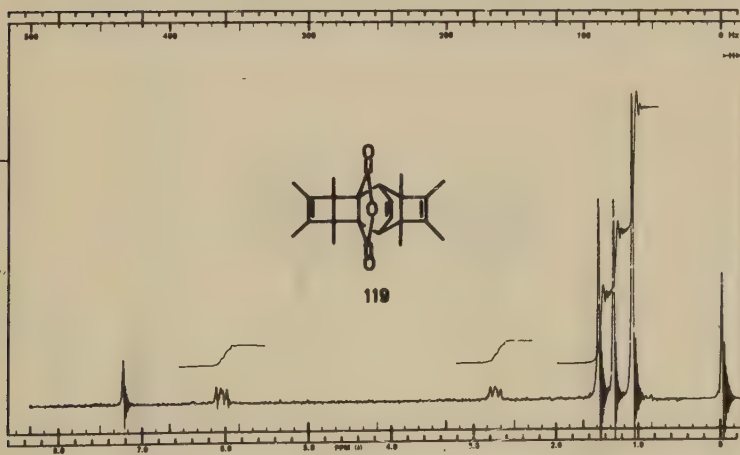
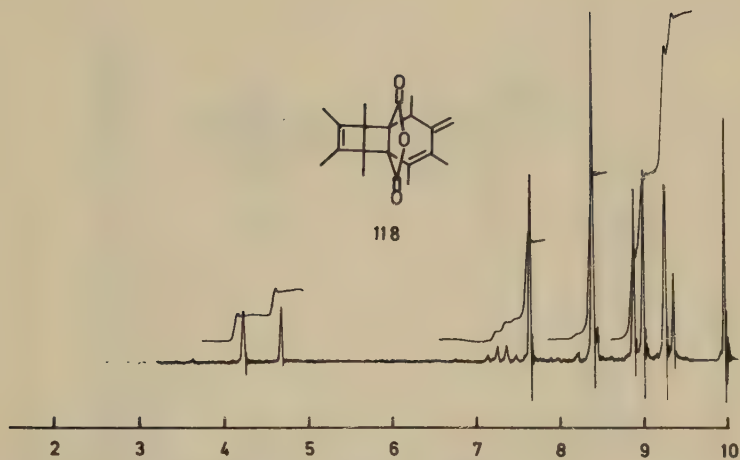








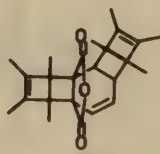
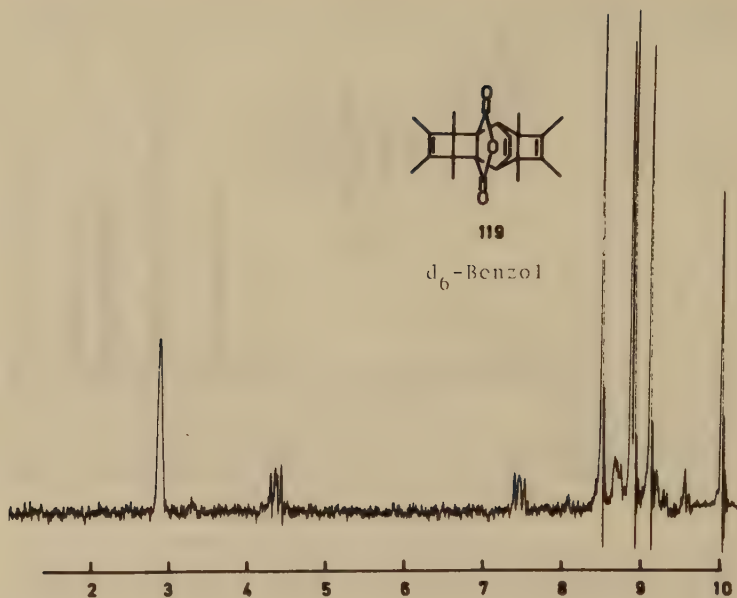




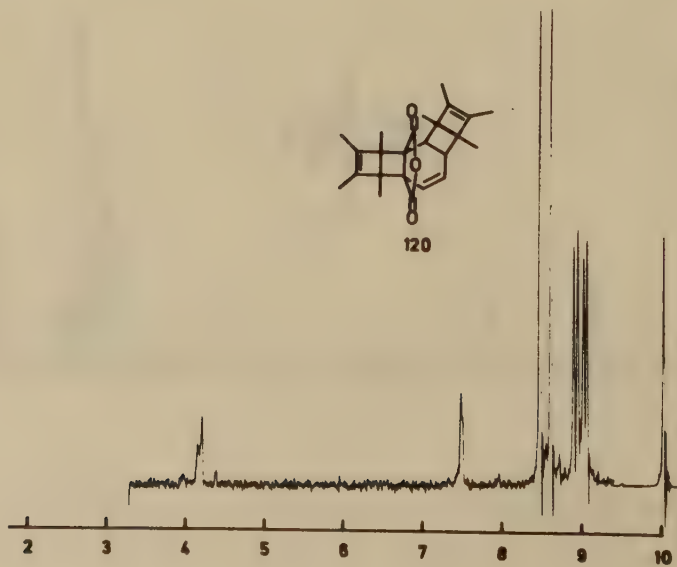


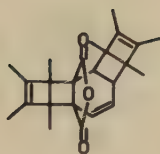
119

d_6 -Benzol



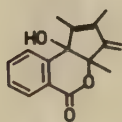
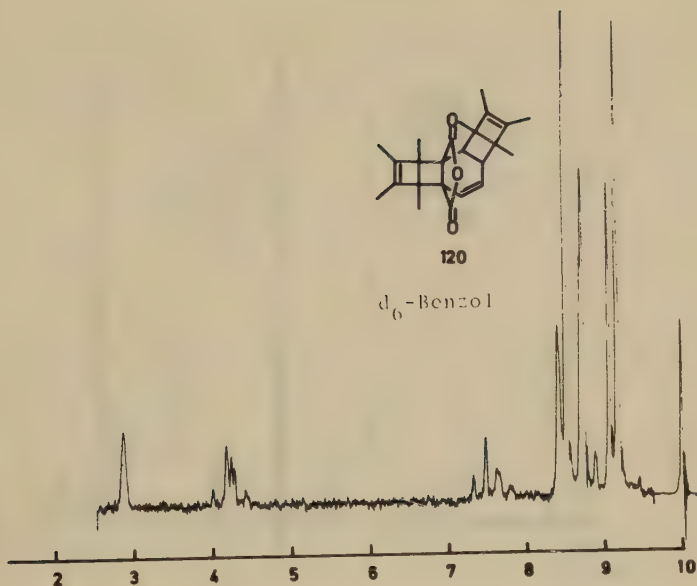
120



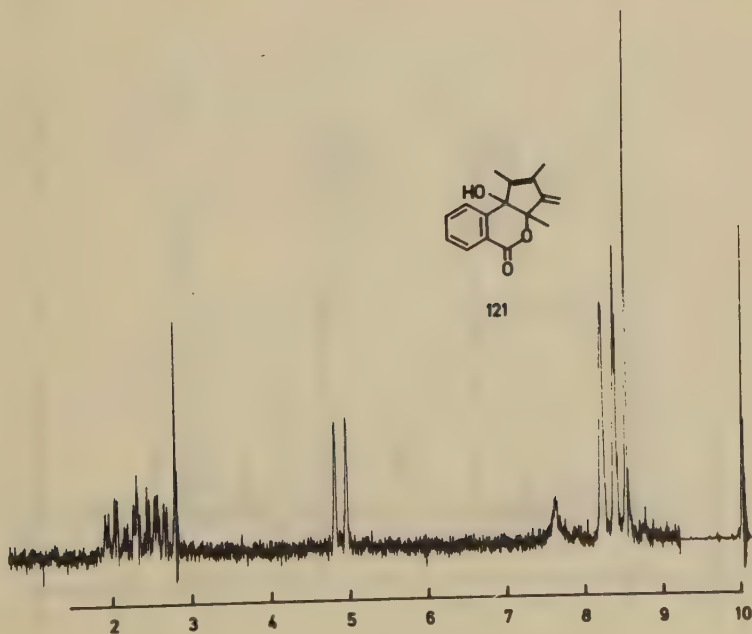


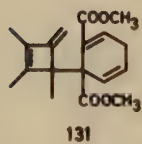
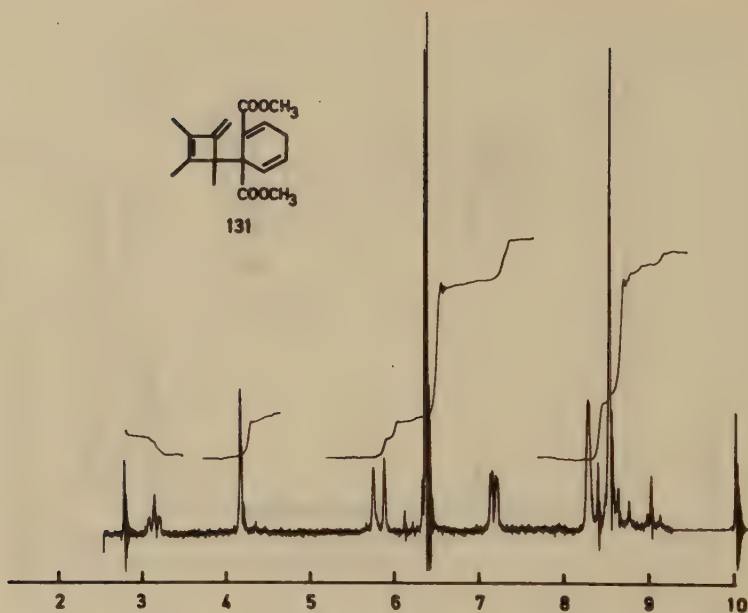
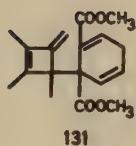
120

d_6 -Benzol

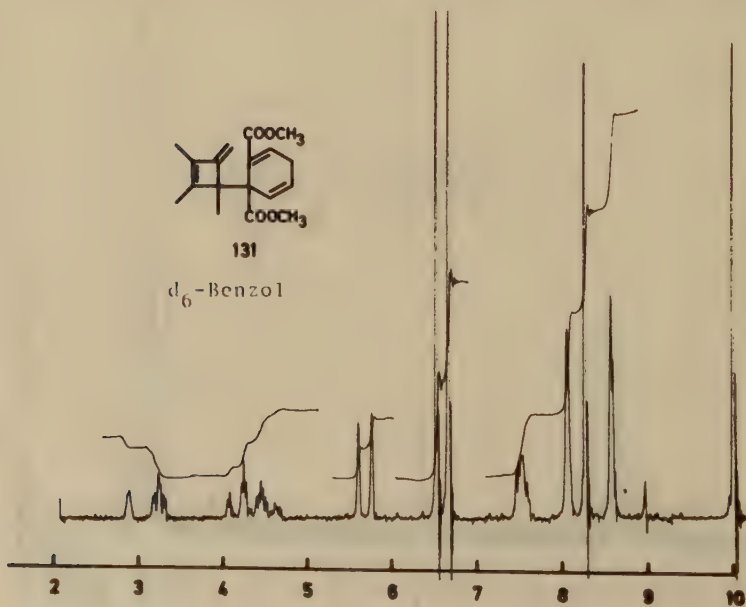


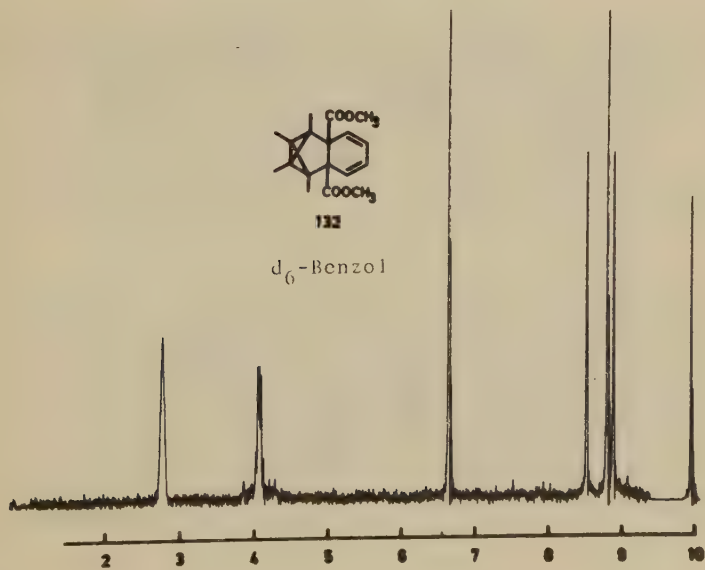
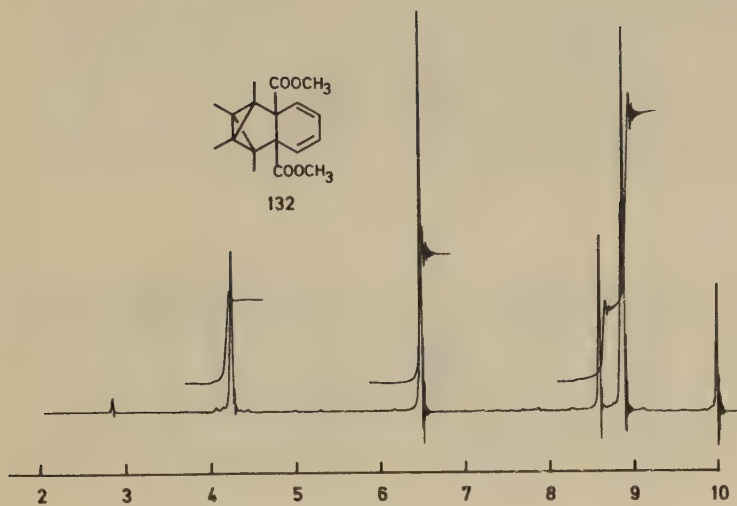
121

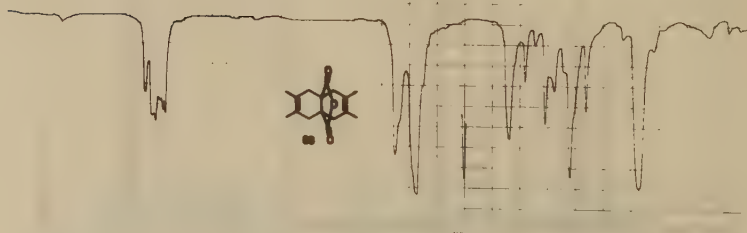
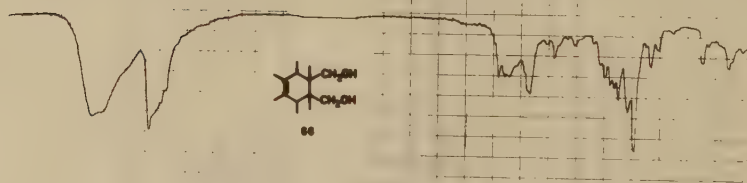
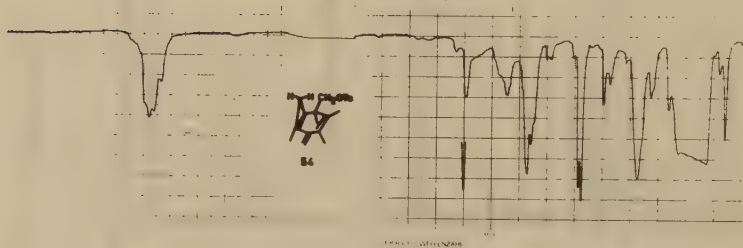
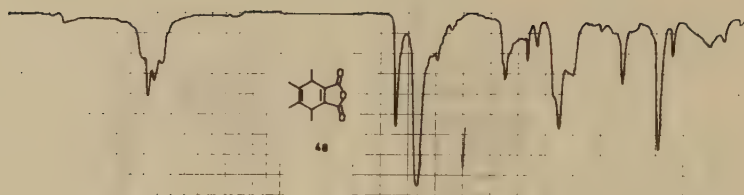


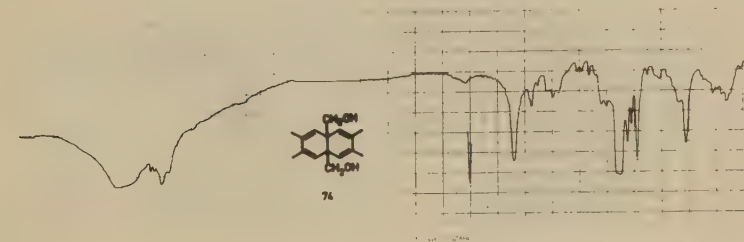
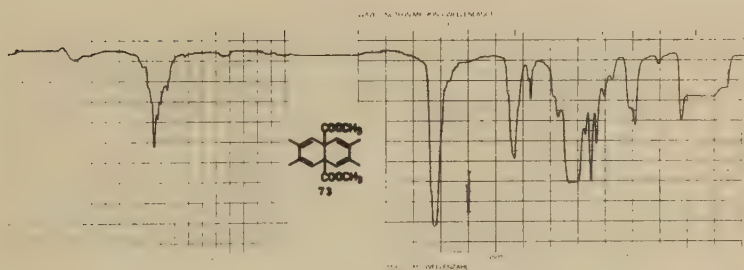
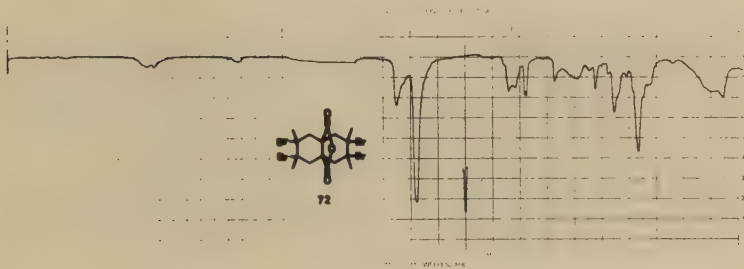
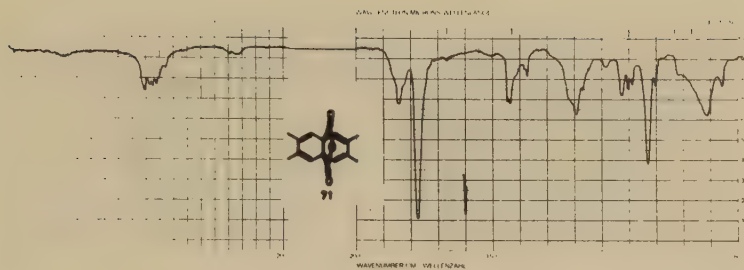


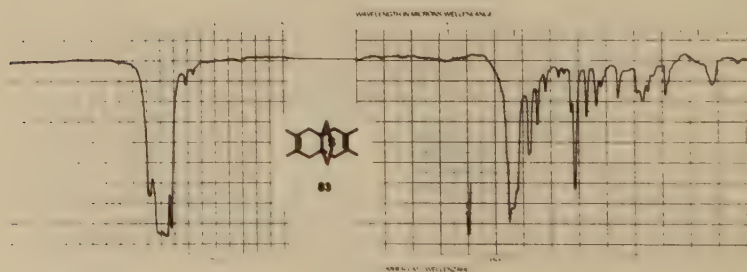
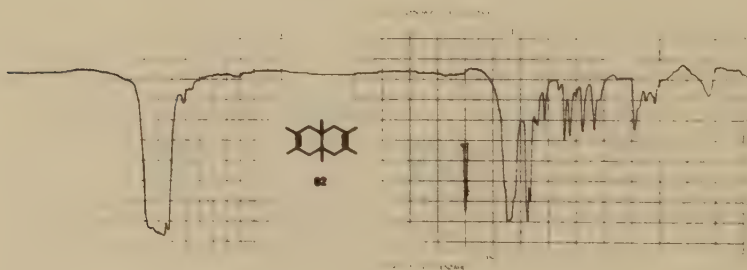
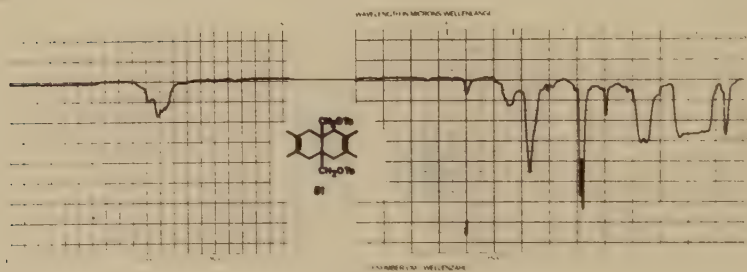
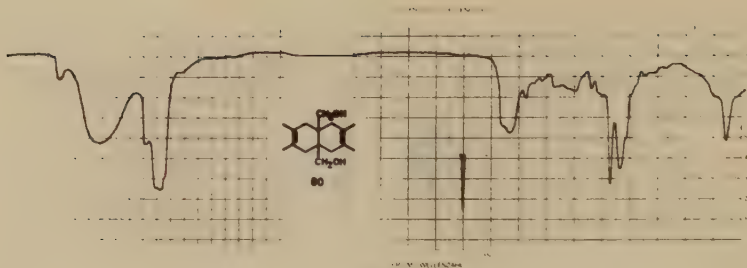
d₆-Benzol

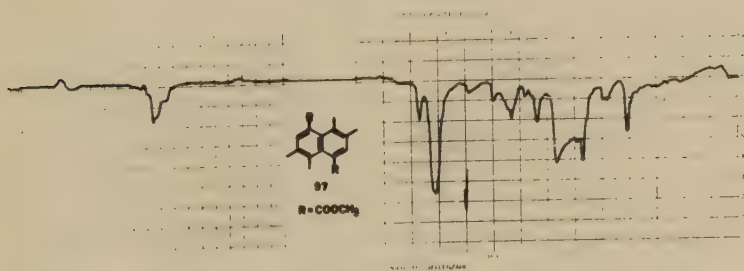
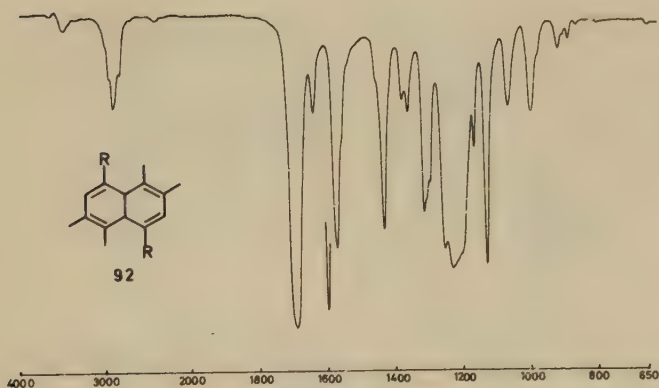
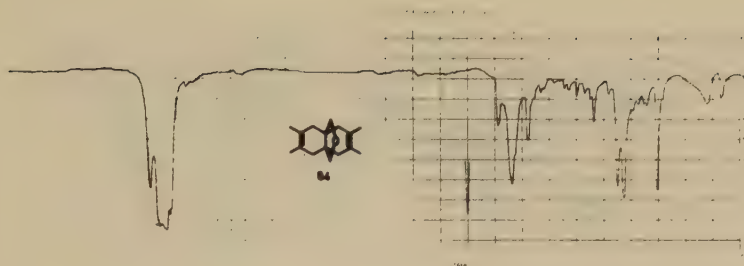


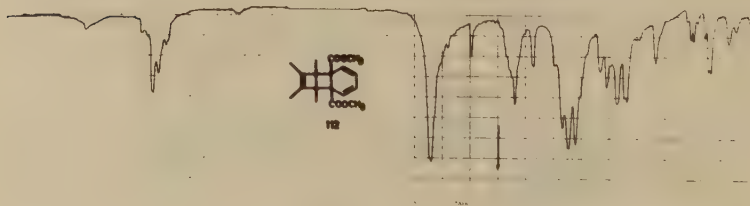
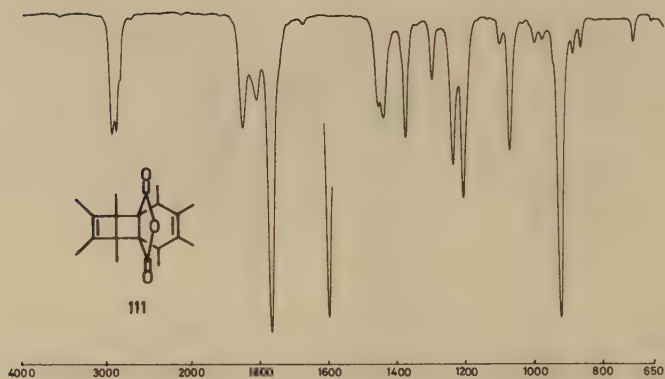
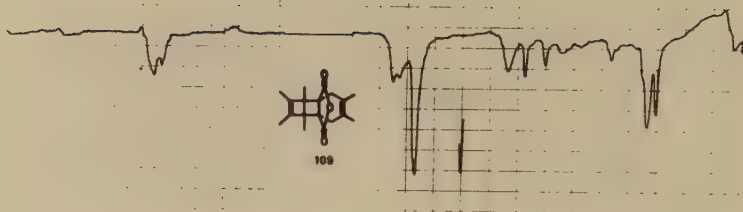


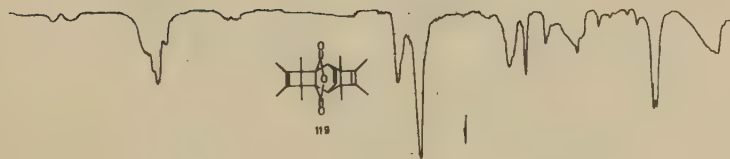
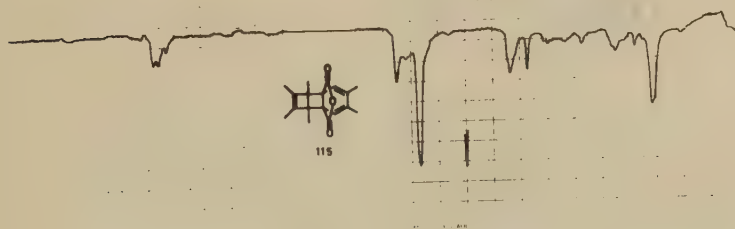
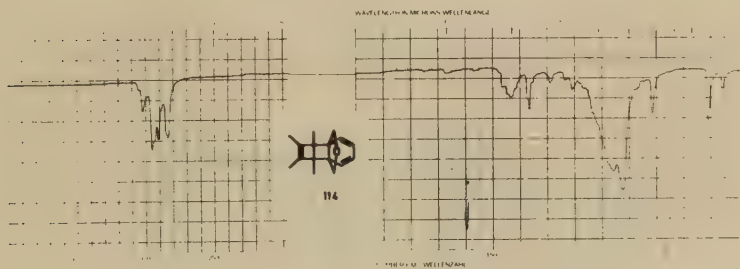
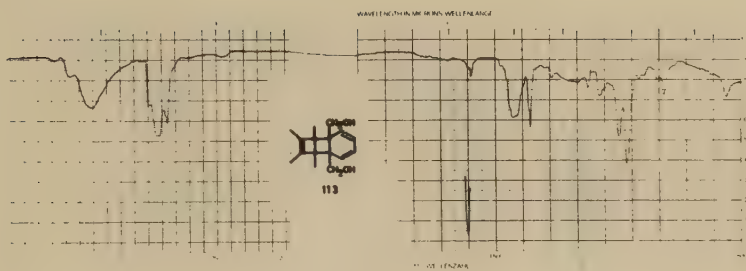


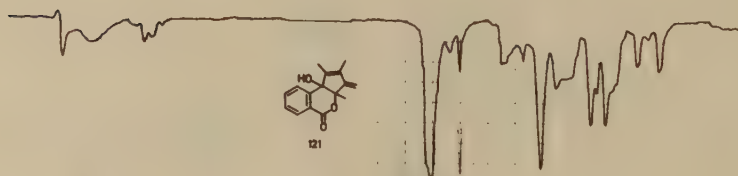
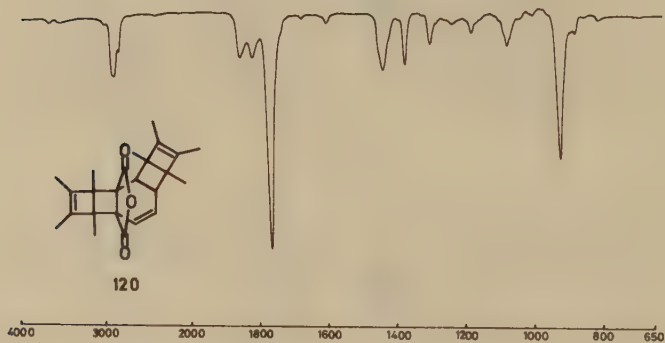
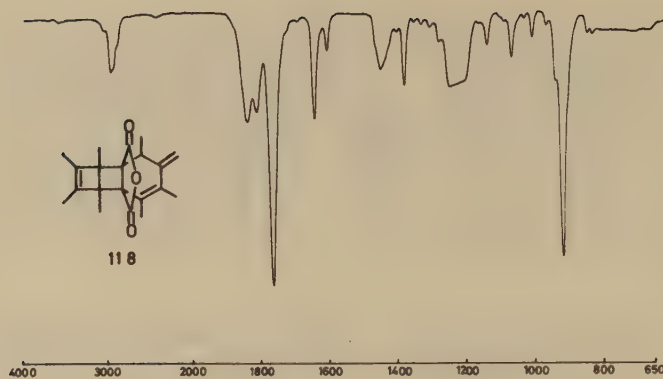


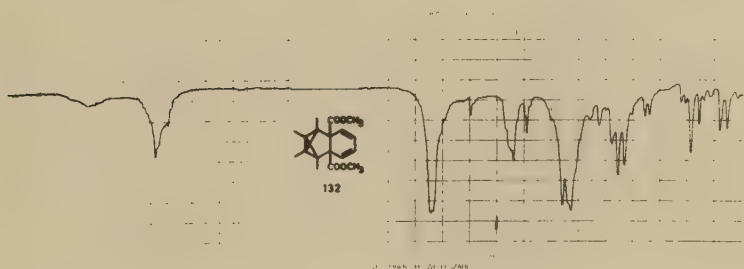
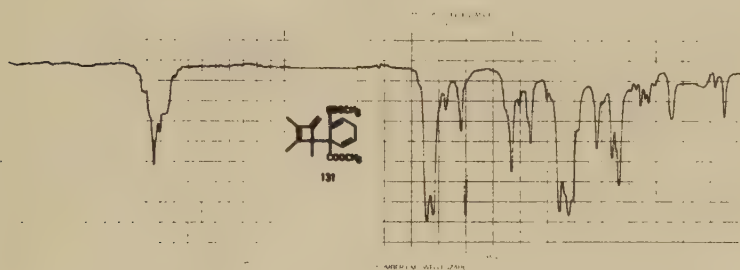
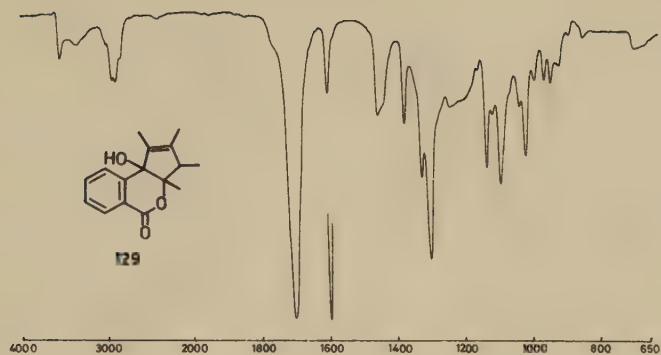


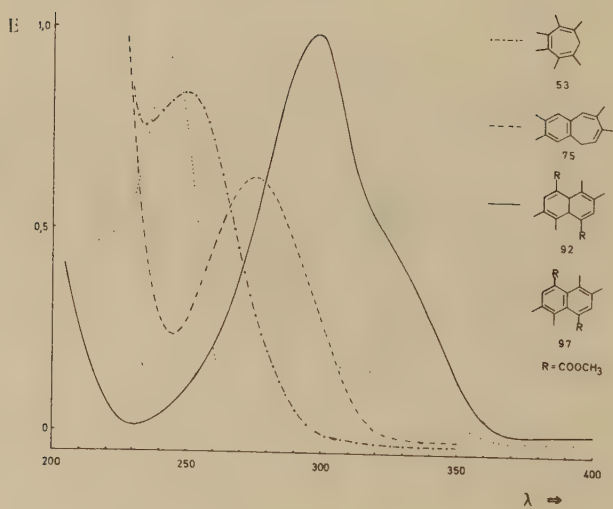
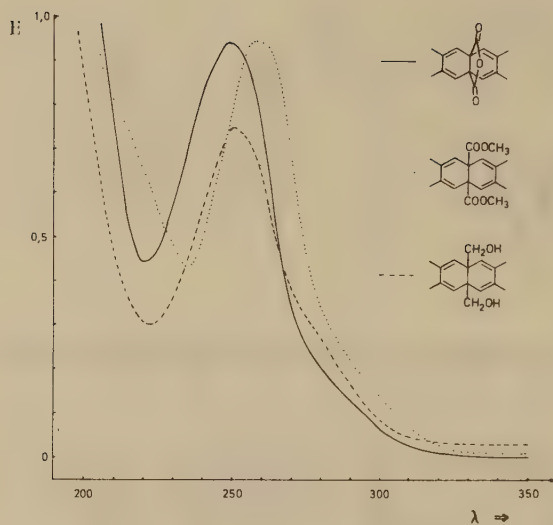


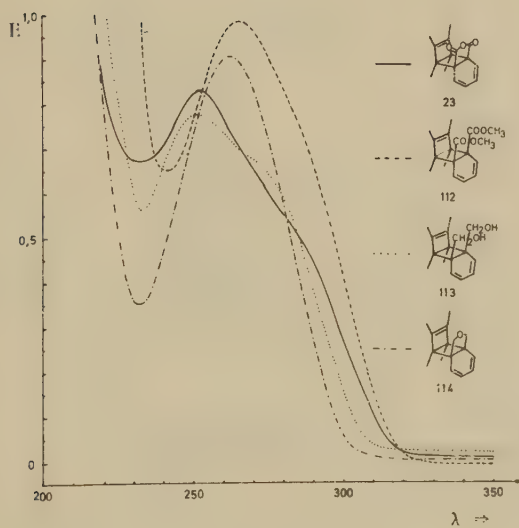
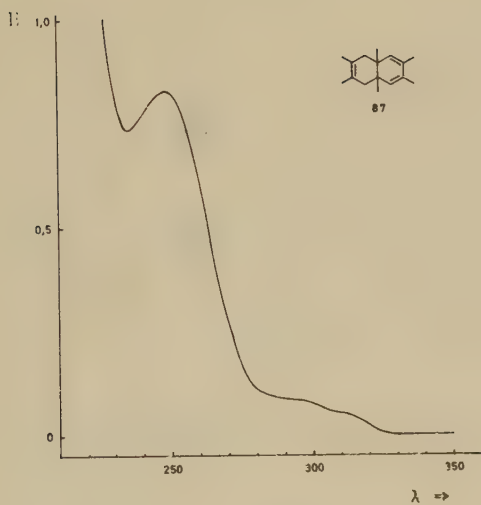


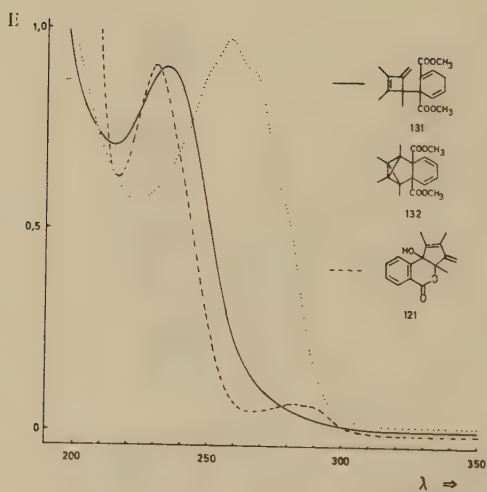
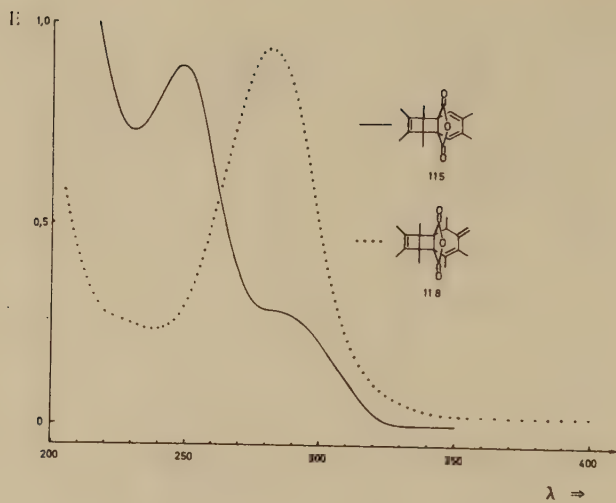


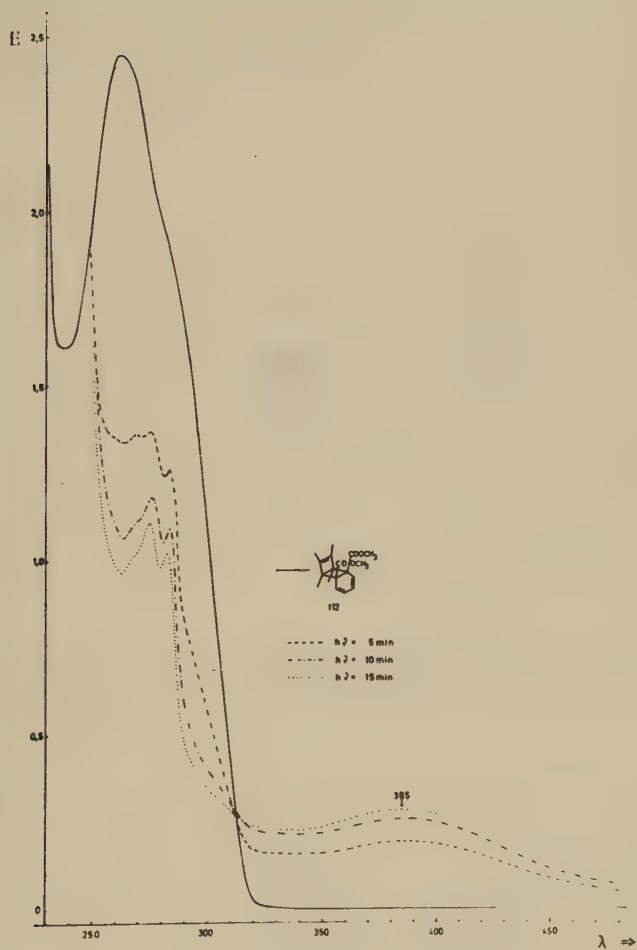




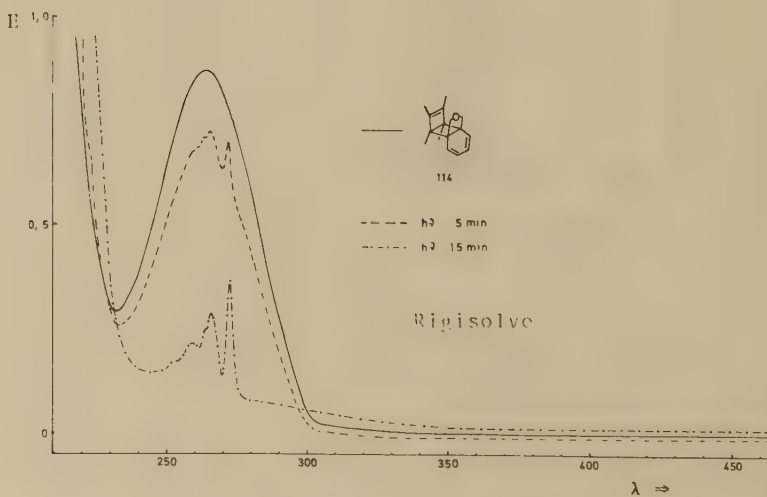
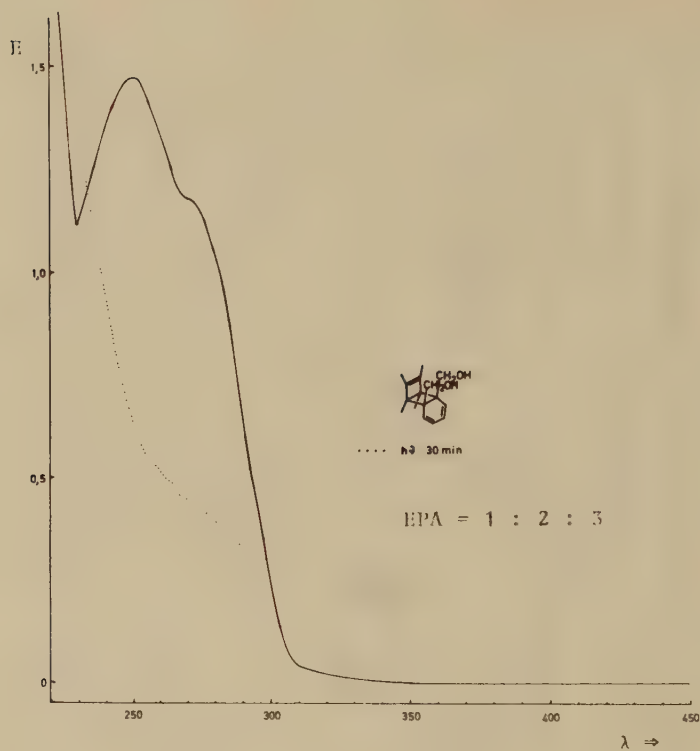


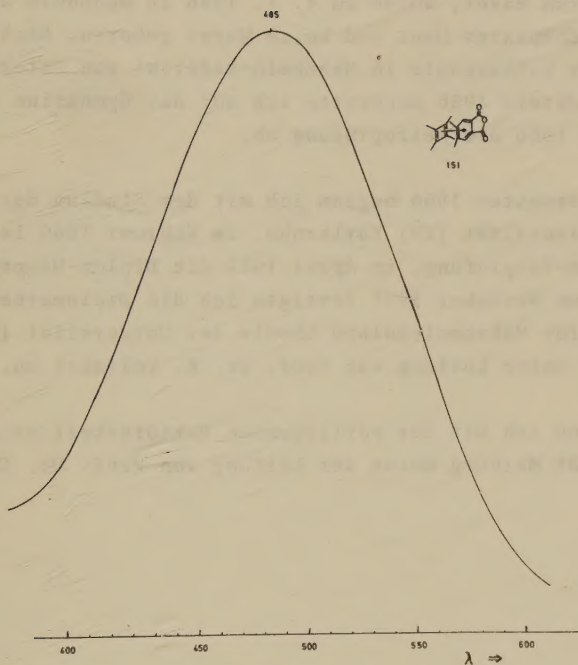






Lösungsmittel: Rigisolve





Lösungsmittel: Ather : Rigisolve = 1 : 1

LEBENS LAUF

Ich, Wolfram Mayer, wurde am 4. 1. 1946 in Mannheim als Sohn des Ehepaares Hans und Luise Mayer geboren. Nach dem Besuch der Volksschule in Mannheim-Käfertal von Ostern 1952 bis Ostern 1956 wechselte ich auf das Gymnasium über und legte 1966 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1966 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität (TH) Karlsruhe. Im Februar 1969 legte ich die Diplom-Vorprüfung, im April 1971 die Diplom-Hauptprüfung ab. Bis zum November 1971 fertigte ich die Diplomarbeit am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität (TH) Karlsruhe unter Leitung von Prof. Dr. B. Vollmert an.

1972 begann ich mit der vorliegenden Doktorarbeit an der Universität Marburg unter der Leitung von Prof. Dr. G. Maier.

